OSTWALD'S KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN. NO. 23, 1891 | 2ND…



Ankündigung.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften umfassen ihrem Namen gemäss die rationellen Naturwissenschaften, von der Mathematik bis zur Physiologie und enthalten Abhandlungen aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie (einschliesslich Krystallkunde) und Physiologie.

Die allgemeine Redaktion führt **Dr. W. Ostwald,** o. Professor an der Universität Leipzig; die einzelnen Ausgaben werden durch hervorragende Vertreter der betreffenden Wissenschaften besorgt.



7. **F. W. Bessel,** Länge d. einfachen Secundenpendels. Herausg. von H. Bruns. Mit 2 Taf. (171 S.) ℳ 3.—.
8. **A. Avogadro** u. **Ampère,** Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.
9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.
10. **F. Neumann,** D. mathem. Gesetze d. inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausg. v. C. Neumann. (96 S.) ℳ 1.50.
11. **Galileo Galilei,** Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag mit 13 u. 2. Tag mit 26 Fig. im Text. Aus d. Italien. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (142 S.) ℳ 3.—.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Ueber die

WANDERUNGEN DER IONEN

WÄHREND DER ELEKTROLYSE.

Abhandlungen

von

W. HITTORF.

(1853—1859.)

Zweiter Theil.

Mit einer Tafel.

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1891.



Dritte Mittheilung.

Pogg. Ann. B. 106, S. 337—411 und S. 513—586.

[**337**] Meine früheren Aufsätze*) enthalten die einfache Methode, nach welcher die chemischen Verhältnisse, die in den Lösungen der Elektrolyte beim Durchgange des Stromes in die Erscheinung treten, sich vollständig untersuchen lassen. Sie lehrt nämlich, wie die Veränderungen, welche an jeder Elektrode entstehen, gesondert zu erhalten und die Wirkungen, welche der Elektricität allein angehören, von den übrigen sich einstellenden Vorgängen zu unterscheiden sind. Dadurch werden constante Resultate auf einem Gebiete der Forschung gewonnen, welches bis jetzt ein unentwirrbares Chaos geblieben war.

Eine verhältnissmässig kleine Zahl von Verbindungen ist in den von mir veröffentlichten Arbeiten berücksichtigt worden, und diente hauptsächlich zu Beispielen, an denen ich meine Auffassung und die daraus gezogenen Schlüsse durch das Experiment als richtige nachwies. Sehr auffallende Ueberführungen, welche mir früh entgegentraten, zwangen mich, diesen Untersuchungen eine Ausdehnung zu geben, welche gar nicht in meinem ursprünglichen Plane lag, und mehr Zeit und Mühe darauf zu verwenden, als sich vielleicht rechtfertigen lässt. Ich werde die erlangten Resultate zum Gegenstande dieser Abhandlung machen, und behalte mir nur noch einen kurzen Nachtrag vor, um neben einer kleinen Zahl von Verbindungen, deren elektrolytisches Verhalten [**338**] ich aus Mangel an Material nicht feststellen konnte, einige Widerstandsbestimmungen von solchen Lösungen mitzutheilen, welche durch ihre Ueberführungsverhältnisse vorzugsweise Interesse besitzen.

Die Hoffnung, durch die Rechtfertigung meiner elektrochemischen Arbeiten gegenüber den Auffassungen anderer Forscher einer weiteren Erörterung meiner Methode an dieser Stelle überhoben zu sein, ist nicht in Erfüllung gegangen. [1])

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 89, S. 177, Bd. 98, S. 1 und Bd. 103, S. 1.

Wiedemann nimmt in seiner Erwiderung*) den schweren Vorwurf**), welchen er gegen die Quintessenz meines Verfahrens gerichtet, zurück und erkennt dasselbe, soviel ich sehe, als richtig an. Seine Entschuldigung, wonach die störende Wirkung der frei an den Polen abgeschiedenen Substanzen von mir noch nicht berücksichtigt gewesen, muss ich zurückweisen, da in meiner zweiten Mittheilung Seite 7, Zeile 2 von unten, sowie der ganze Paragraph 10, in dem ich mein Verfahren, wodurch dieselbe unschädlich wird, motivire, hiergegen zeugen. Die vorgefasste Theorie, mit welcher *Wiedemann* an unsere Erscheinung herantrat, übt noch immer ihre Herrschaft aus. Sie lässt ihn nicht nur jene Stellen übersehen, sondern auch einen neuen Einwand, und zwar jetzt gegen die Art meiner Berechnung, erheben, welcher eigentlich sich von selbst widerlegt.

»Stellen wir uns, so heisst es Seite 165 seiner Bemerkungen. z. B. vier Moleküle Schwefelsäurehydrat nach der *Daniell'*schen Theorie als SO_4 H zu beiden Seiten einer imaginären Scheidewand gruppirt dar. Es sind nun verschiedene Möglichkeiten. Während der Elektrolyse kann entweder: 1) SO_4 an den positiven Pol gehen und H an seiner Stelle liegen bleiben, oder 2) SO_4 liegen bleiben und H gegen den negativen Pol vorrücken oder 3) beide um $\frac{1}{n}$ und $\frac{n-1}{n}$ des Abstandes zweier Moleküle zu einander [339] fortschreiten. In allen Fällen scheidet sich am positiven Pol 1 Aequivalent $SO_3 + O$, am negativen Pol 1 Aequivalent H ab. Im ersten Fall wird aber der durch die Elektrolyse verursachte Verlust an Wasser nur die Lösung am negativen Pole, im zweiten die am positiven Pole treffen. Berechnet man die Versuche nach den verschiedenen Annahmen, so erhält man verschiedene Zahlenwerthe. Es ist indess noch festzustellen, welche von den drei gemachten Annahmen die richtige sei. Wegen dieser Unsicherheit behielt ich die etc.«

Wäre *Wiedemann* nicht beim Niederschreiben dieser Zeilen noch befangen in seiner vorgefassten Theorie gewesen, so würde er gewiss bemerkt haben, wie jene beiden ersten Fälle in dem dritten allgemeinen enthalten sind und die Grenzwerthe desselben, wenn $n = 1$ und ∞ wird, abgeben. Mit dem Rechte, mit welchem er jene beiden unterscheidet, hätten die unendlich vielen andern einzeln aufgeführt werden können. Ich besitze keine

*) Ann. Bd. 104, S. 167.
**) Ann. Bd. 103, S. 29.

prophetischen Gaben und lege daher den Werth von n meiner Berechnung nicht unter, sondern suche ihn erst durch dieselbe zu erfahren. Im obigen Beispiele zeigt sich die Lösung an der Anode reicher, und an der Kathode ärmer an SO_3, wie vor der Elektrolyse. Diese Veränderungen werden quantitativ bestimmt, indem die Analyse ermittelt, aus wie viel SO_3 und wie viel Wasser die Flüssigkeit an jedem Pole besteht. Das Volumen dieser Flüssigkeiten kommt dabei gar nicht in Betracht. Ich vergleiche dann den Gehalt an SO_3 für die gefundene Wassermenge mit demjenigen, den letztere vor der Elektrolyse führte, und erhalte in den Unterschieden die Veränderungen, welche der Strom bewirkte, während er die bestimmten, unter einander aequivalenten Quantitäten H und O ausschied. Hieraus besteht das Thatsächliche obiger Elektrolyse, welches ich aus den Zahlen *Wiedemann*'s festgestellt habe.

Wir kommen nun zur Theorie. Es fragt sich, welche Verbindung den Elektrolyten in unserem Falle abgab und vom Strome zersetzt wurde. H ist offenbar das Kation und [**340**] O ein Theil seines Anion. Der andere Bestandtheil des letzteren bleibt ungewiss, und die Annahme desselben in unserem Falle eine Hypothese. Da nämlich Wasserstoff auch in dem Lösungsmittel sich findet, so können wir durch die Analyse nicht feststellen, wie viel SO_3 an der Anode neben dem O ausgeschieden wurde. Dies ist nur möglich, wenn das Kation des Elektrolyten keinen Bestandtheil des Lösungsmittels abgiebt, und daher ebenfalls quantitativ bestimmt werden kann. Die Menge SO_3 lässt sich dann berechnen, mit welcher dasselbe in dem schwefelsauren Salze verbunden ist, und welche kleiner, wie die an der Anode gefundene, erscheint. In der Differenz beider liegt die neben O ausgeschiedene Menge SO_3 vor.

Nehmen wir aber in obigem Falle mit *Wiedemann*, und wie es am wahrscheinlichsten ist, an, dass eine mit O äquivalente Menge SO_3 ausgeschieden wurde, so stellt sich die Berechnung der Ueberführung als mathematische Nothwendigkeit ein, wie ich kurz für die Flüssigkeit um die Anode ausführen will. Von der hier gefundenen Menge SO_3 haben wir nämlich alsdann die Menge, welche mit dem frei gewordenen O äquivalent ist, abzuziehen und für den bleibenden Rest das Gewicht Wasser zu berechnen, welches mit demselben äquivalent ist. Dasselbe bildet ja einen Bestandtheil des noch verbunden gebliebenen Elektrolyten (SO_4H) und ist von der gesammten Wassermenge unserer Flüssigkeit abzuziehen, um das Gewicht des Lösungs-

wassers zu erhalten. Diese Rechnung liefert daher die Gewichte von SO_3 (oder SO_4) und H, die nach der Elektrolyse an der Anode neben diesem Gewichte Lösungswasser auftraten. Wir wissen aber, wie viel SO_3 (oder SO_4) und H letzteres vor der Elektrolyse führte. Die Differenzen lehren daher, wie viel SO_3 (oder SO_4) zugeführt und wie viel H weggeführt wurde, während der Strom die bestimmten Mengen SO_3 (oder SO_4) und H frei machte. Die Verhältnisse endlich zwischen jenen Differenzen und den ausgeschiedenen Quantitäten der Ionen geben die relativen Wege oder die Zahl *n*.

[**341**] *Wiedemann* hebt meinen Ausspruch, dass die von mir benutzten Apparate am besten und genauesten die Ueberführungen ergeben, hervor, um ihn ohne Zweifel als eine Anmaassung zu rügen. Er ist dabei in seinem Rechte, weil ich für obige Behauptung die Gründe nicht vollständig angegeben habe und einen Hauptpunkt, den erst das Verhalten der Doppelsalze herausstellen wird, verschweigen musste. Nach den Erläuterungen, welche *Wiedemann* über die Benutzung seines Apparates gegeben, war die Fehlerquelle, welche der Heber veranlassen konnte, in den Fällen vermieden, wo mit der Verdünnung keine Gasentwicklung auftritt, und mein Argwohn alsdann nicht begründet. Letzterer entstand wesentlich dadurch, dass in der Arbeit *Wiedemann*'s mir andere Zahlen, als ich gefunden, zuerkannt wurden.

Den Vorwurf, welchen ich dem Referenten des Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie machen musste*), ist von demselben fast zu gleicher Zeit als begründet thatsächlich anerkannt worden. *Buff* veröffentlichte nämlich elektrolytische Studien**), um die Auffassung von *Magnus* zu bekämpfen. Er sah sich genöthigt, die Ueberführungen der Ionen näher zu besprechen und auch seine Auffassung über das Quantitative dieser Verhältnisse mitzutheilen. Ich verweise insbesondere auf Seite 164 bis 167 seiner Abhandlung, wo der Verfasser die vorher besprochenen Ueberführungsverhältnisse des Schwefelsäurehydrats erörtert und darlegt, wie weit er die einfache Methode verstanden hat, über welche er zweimal berichtet und sich ein so vernichtendes Urtheil erlaubt hat. Das Erscheinen meiner Rechtfertigung machte *Buff* auf diese schwache Seite seiner Arbeit aufmerksam und veranlasste einen Nachtrag***) zu obiger

*) *Pogg.* Ann. Bd. 103, S. 12.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 145.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 203.

Abhandlung, in welchem er sich bis auf den Standpunkt von *Kohlrausch* erhebt. Wem die Auffassung der Ueberführungsverhältnisse noch nicht ganz [**342**] geläufig geworden, den wird gewiss die Lectüre dieses Aufsatzes wieder verwirren.

Meine Differenzen mit *Clausius* sind ganz anderer Art, wie die vorhergehenden. Sie betreffen nicht das Verfahren, welches ich eingeschlagen, sondern beziehen sich auf die Theorie der Elektrolyse und können erst am Schlusse dieses Aufsatzes erörtert werden.

Der Hauptgegner meiner Arbeiten bleibt *Magnus*, nachdem eine Fortsetzung seiner elektrolytischen Untersuchungen*) vor Kurzem erschienen ist. Das Verhalten, welches ich in Betreff derselben zu beachten habe, vermag ich kaum aufzufinden. *Magnus* hatte in seiner ersten Abhandlung (§ 9) meine elektrischen Arbeiten erwähnt und angegeben, dass dieselben mit der Zersetzung, welche die Elektrolyte durch den Strom erfahren, nichts zu thun hätten und über die *Daniell*'sche Theorie, wonach die Sauerstoffsalze in Metall am negativen Pol und in Säure nebst Sauerstoff am positiven zerfallen, nichts lehren, während sie doch die Methode enthalten, um jene festzustellen und für diese die ersten experimentellen Belege liefern. Es fanden ferner daselbst die Erscheinungen, welche in den Lösungen der schweren Metalle an den Elektroden auftreten, und den Gegenstand meiner ersten Mittheilung bilden, eine Deutung, mit welcher kein einziges Ergebniss meiner quantitativen Bestimmungen zu vereinigen ist. *Magnus* vertheidigte endlich in Bezug auf die elektrolytischen Vorgänge den Standpunkt, welchen *Berzelius* einnahm und in der letzten Auflage seines Lehrbuchs Bd. I, S. 93 u. folg. erörtert. *Berzelius* bestritt bekanntlich in Folge dieser Auffassung auf das Heftigste das elektrolytische Gesetz von *Faraday* und verdammte noch 1843 (S. 100) ohne genauere Prüfung eine Entdeckung, welche unstreitig zu den wichtigsten unseres Jahrhunderts gehört und in allen Fällen so glänzend sich bewährt. So weit kann gegenwärtig Niemand demselben mehr folgen. Die Resultate meiner Analysen traten in vollständigen Widerspruch mit der ganzen Auffassung von [**343**] *Berzelius*, und ich hatte dies bereits *Bunsen* gegenüber, von welchem letztere bestimmter formulirt worden war, hervorgehoben. Beim Erscheinen der ersten Abhandlung von *Magnus* durfte ich daher nicht länger schweigen, wollte ich nicht die

*) *Pogg.* Ann. Bd. 104, S. 553.

Berechtigung für die weitere Veröffentlichung meiner Untersuchungen einbüssen. Da *Magnus* meinen quantitativen Bestimmungen Sorgfalt, Genauigkeit und Interesse zuerkannt hatte (§ 9), so hoffte ich, dass die Ergebnisse derselben, welche mit seinem Standpunkte unvereinbar sind, genauer geprüft werden würden. Ich suche aber in der Fortsetzung vergebens eine Kritik derselben oder der Methode, nach welcher sie erhalten wurden; sie bleiben unberücksichtigt, und der frühere Standpunkt wird festgehalten. Die Resultate, deren Veröffentlichung gegenwärtig mir obliegt, sind die wichtigsten meiner Untersuchung, da sie nach den herrschenden Theorien nicht vorhergesehen werden konnten. Ich darf nicht erwarten, dass sie beachtet werden, wenn ich sie blos mittheile, und die Methode, nach welcher sie gefunden, nicht vor jedem Verdacht der Unrichtigkeit, zu welchem die Arbeiten von *Magnus* Veranlassung geben, schütze. Ich bitte den Leser im Voraus um Entschuldigung, dass ich dabei so vieles bereits Bekannte wiederholen muss.

§ 1.

Die chemischen Verbindungen, welche im flüssigen Zustande bei der Leitung des elektrischen Stromes proportional der Intensität desselben zersetzt werden, und welche *Faraday* so passend Elektrolyte genannt, bilden bekanntlich nur den kleineren Theil der vorliegenden zusammengesetzten Körper. Weit grösser ist die Zahl derjenigen, welchen diese Fähigkeit abgeht, welche den Strom entweder isoliren oder nach Art der Metalle fortpflanzen.

Jeder Elektrolyt wird, wie gross auch die Zahl seiner Elemente, von Strömen der verschiedensten Intensität, nach den Resultaten meiner Untersuchung, stets in der nämlichen Weise gespalten, in dieselben beiden Bestandtheile zerlegt, [**344**] welche wir nach dem Vorgange *Faraday*'s seine Ionen nennen.

Unter den Elektrolyten besitzen diejenigen, deren Ionen durch eine im chemischen Sinne schwache Verwandtschaftskraft vereinigt sind, keineswegs das grössere Leitungsvermögen. So lange, als die galvanische Zersetzung selbst, ist ja der grosse Widerstand, den das reine Wasser dem elektrischen Strome bietet, aufgefallen. Liegt auch noch keine zuverlässige Bestimmung*) desselben vor, wir werden ihn nicht überschätzen,

*) In dem Nachtrage hoffe ich eine Bestimmung mittheilen zu können. [2]

wenn wir ihn im Folgenden millionmal grösser, wie denjenigen annehmen, welchen die Mehrzahl der Salze im geschmolzenen Zustande zeigt. Zu den bestleitenden Salzen gehören ferner die des Kaliums, Natriums, wie ClK, ClNa, SO_4K, SO_4Na, NO_6K, NO_6Na, während die Verbindungen des Quecksilbers (ClHg, JHg, BrHg, CyHg) einen nicht viel geringeren Widerstand, wie das reine Wasser, besitzen. Die Chemie betrachtet aber die Bestandtheile des Chlorkaliums durch eine der grössten Verwandtschaftskräfte vereinigt; Quecksilberchlorid wird von ihr zu den schwächeren Verbindungen gezählt. Sie kommt zu diesem Schlusse, weil sie über eine Menge Metalle, welche letzteres zersetzen, verfügt, während keines ersteres zu trennen vermag. Ich kann hier noch nicht untersuchen, ob dieser Schluss über jeden Zweifel erhaben, und ob die Lehre von der Verwandtschaft, unstreitig der schwächste Theil der Wissenschaft, in ihren Principien begründet ist. Obige Beispiele, deren Zahl sich leicht vermehren lässt, zwingen aber schon an dieser Stelle vorläufig einen Unterschied zu machen zwischen der Zersetzbarkeit einer Verbindung durch den Strom und derjenigen, welche auf den gewöhnlichen chemischen Mitteln basirt. Derselbe wird so vielfach übersehen und ist von *Magnus* überall in seinen Untersuchungen (§ 121 und 122) ausser Acht gelassen. Wir bemerken keine Abhängigkeit unter diesen beiden Eigenschaften einer Verbindung und nichts ist weniger gerechtfertigt, als die Annahme einer Proportionalität [**345**] zwischen ihrem elektrischen Widerstand und der Verwandtschaft, welche ihren Ionen die heutige Chemie beilegt. [3)]

Eigenthümliche Verhältnisse, welche uns eben so unbekannt sind, wie das Wesen der Elektricität und des chemischen Processes, werden in der Constitution der Elektrolyte obwalten, und den übrigen Verbindungen fehlen. Nur durch den Versuch selbst können wir gegenwärtig die zusammengesetzten Körper in dieser Hinsicht unterscheiden. Die beliebte Erklärung, welche das Ausbleiben der galvanischen Zersetzung bei einer Verbindung auf den Mangel an Leitungsvermögen schiebt, ist, da Zersetzung und Leitung hier identisch sind, nur ein logischer Zirkel.

Seit den classischen Arbeiten von *Faraday* sehen wir in den Bewegungen der Ionen, ihren gegenseitigen Trennungen und Wiedervereinigungen den elektrischen Strom im Elektrolyten. Wir unterscheiden davon den Vorgang, welcher in den metallischen Stoffen beobachtet wird und in den Elektrolyten nicht

nachgewiesen werden kann. Beide Arten von Leitern gehorchen dem *Ohm*'schen Gesetze und nach demselben Principe bestimmen wir ihre Leitungsfähigkeit, ihren Widerstand, Begriffe, deren Bedeutung in praktischer Hinsicht uns eben so geläufig ist, wie in theoretischer fremd. Immerhin werden wir aber das *Ohm*'sche Gesetz, das für endliche Dimensionen der Leiter gültig, auch bei unendlich kleinen derselben voraussetzen dürfen.

§ 2.

Könnten wir zwei gleich lange und gleich weite Röhren, von welchen die eine mit destillirtem Wasser, die andere mit einem geschmolzenen Salze, wie ClK oder NO_6Ag, gefüllt ist, neben einander demselben Strome unter solchen Verhältnissen unterwerfen, dass die Polarisation durch die austretenden Bestandtheile vermieden ist, so würde neben einer Million von Aequivalenten Cl und K oder NO_6 und Ag in derselben Zeit blos je ein Aequivalent H oder O ausgeschieden. Sind die austretenden Bestandtheile in demselben Gefässe aufgefangen und werden sie alsdann der [**346**] quantitativen Analyse unterworfen, so muss auch der geübteste Chemiker mit den heutigen Mitteln der Wissenschaft den Wasserstoff und Sauerstoff übersehen und blos das Salz zersetzt finden.

Die beiden als Beispiele benutzten Salze sind in Wasser löslich: sie nehmen in Berührung damit den flüssigen Zustand an und erscheinen in der homogenen Lösung gleichmässig verbreitet. Zwischen je zwei Molekülen des Salzes befindet sich überall eine je nach der Verdünnung grössere oder geringere Anzahl Wassertheilchen gelagert.

Sollten wir, ausgerüstet mit den Kenntnissen des vorigen Paragraphen, a priori das Verhalten einer solchen Flüssigkeit gegen den elektrischen Strom bestimmen, so würde uns, wie mir scheint, die Wahl nur unter folgenden zwei Möglichkeiten bleiben. Kann der Austausch der Ionen zwischen den Molekülen eines Elektrolyten nur in denjenigen Entfernungen, welche im geschmolzenen Zustande vorhanden sind, und welche ich Berührung nennen will, stattfinden, so muss die galvanische Zersetzung sich gleichmässig auf Wasser, wie Salztheilchen, erstrecken. Die ausgeschiedenen Ionen werden, wenn kein anderer Vorgang sich einstellt, aus den Bestandtheilen des Wassers und Salzes bestehen, in dem Verhältnisse, wie sie neben einander zwischen den Elektroden liegen, und das Schema, welches

Magnus (§ 139) mittheilt, wird gültig sein. In diesem Falle muss aber auch die Salzlösung ein Leitungsvermögen besitzen, welches nur wenig das des reinen Wassers übertreffen kann. Denn es wäre die auffallendste und mit unseren Vorstellungen von der Beschaffenheit einer Lösung nicht zu vereinigende Thatsache, wenn 10 Wassertheilchen dadurch leichter zersetzbar würden, dass sie zwischen 2 Salztheilchen gelegen sind. Man betrachtet vielfach dieselbe als bewiesen, weil Wasser nach dem Zusatze von gewissen freien Säuren so leicht vom Strome zerlegt wird und eine der bestleitenden Flüssigkeiten abgiebt. Die Säuren, SO_3 z. B., bilden jedoch mit dem Wasser bestimmte chemische Verbindungen, die wohlbekannten Hydrate ($SO_3 + HO$). [**347**] Die Ueberführungsverhältnisse werden uns zeigen, dass der Wasserstoff und Sauerstoff, die in den wässerigen Lösungen dieses Hydrats ausgeschieden werden, von letzterem selbst herrühren, indem ersterer Bestandtheil am negativen Pole, letzterer nebst einem Aequivalente SO_3 am positiven Pole frei werden. Da die Säure SO_3 in der Lösung bleibt und nur durch die quantitative Analyse zu bemerken ist, so wird sie übersehen und veranlasst jene so verbreitete falsche Auffassung. Dass aber die Hydrate vieler Sauerstoffsäuren, wie SO_4H, einen so kleinen Widerstand dem Wasser gegenüber besitzen, ist nicht auffallender, als die Thatsache, dass die Verbindungen des Wasserstoffes mit Chlor, Brom, Jod so gute Leiter des Stromes abgeben. Das andere Verhalten, welches die Salzlösung zum Strome annehmen kann, wird sich einstellen, wenn der Austausch der Ionen auch in grösseren Entfernungen der Moleküle, als bei der Berührung, vor sich gehen kann. Alsdann werden sich die Bestandtheile des Salzes an den zwischenliegenden Wassermolekülen, die unzersetzt bleiben, vorbei bewegen, begegnen und wieder vereinigen. Die Lösung könnte verglichen werden mit einer homogenen Mischung zweier Gase, in welcher nach den *Dalton*'schen Vorstellungen jedes Gas eine besondere, selbständige, verdünnte Atmosphäre bilden soll. Für jeden der unendlich dünnen Querschnitte, in welche wir uns die Lösung senkrecht auf die Richtung des Stromes zerlegt denken, muss der Strom nach dem *Ohm*'schen Gesetze sich zwischen Salz- und Wassertheilchen verzweigen. Er wird dieselbe demnach in dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten ihrer Atmosphären zerlegen. Da diese so verschieden sind, da der Widerstand der Wassertheilchen so ausserordentlich den der Salztheilchen übertrifft, so dürfen wir von unseren analytischen Mitteln nur

erwarten, dass sie die Zersetzung des Salzes erkennen. Das Leitungsvermögen der Lösung wird aber jetzt sehr bedeutend das des reinen Wassers übertreffen können.

[348] Der Versuch lässt keinen Zweifel übrig, welcher von den beiden Fällen in der Wirklichkeit eintritt.[4])

§ 3.

Für unsere Zwecke eignet sich zunächst sehr gut die Lösung des salpetersauren Silberoxyds. Unterwerfen wir dieselbe dem Strome, indem wir zur Anode ein Silberblech wählen, so wird dasselbe aufgelöst und verliert genau so viel Metall, als sich in derselben Zeit auf die Kathode niederschlägt. Wasserstoff wird an letzterer nicht frei, und die Flüssigkeit bleibt in allen ihren Theilen ebenso neutral gegen Lakmus, wie vor der Elektrolyse.

Ich theile nicht die Ansicht von *Magnus*, welcher dem Wasserstoff im status nascens die Fähigkeit abspricht, die Metalle, Silber, Kupfer, Zinn u. a., aus ihren Salzen bei gewöhnlicher Temperatur zu reduciren. Ich vindicire im Gegentheil diese Eigenschaft jenem Elemente, indem ich sie später (§ 35) auf das Bestimmteste darlegen werde, und der experimentelle Beweis, den *Magnus* (§§ 98—115) für seine Ansicht zu führen sucht, nur den bereits ausgeschiedenen Wasserstoff betrifft. Darin stimme ich aber mit ihm überein, dass das Silber der Kathode bei der Elektrolyse unseres Salzes unmöglich durch den Wasserstoff reducirt wurde. Ein ganz verschiedener Grund bestimmt mich zu dieser Auffassung, nämlich die Neutralität der Lösung, das Fehlen jeder nachweisbaren Menge freier Salpetersäure ($N\,O_6\,H$), welche in dem anderen Falle am negativen Pole angetroffen werden müsste. Würde das Wasser vom Strome in erheblicher Menge zersetzt, so müsste ferner mehr Sauerstoff als Salpetersäure an der Anode austreten und mit letzterer sich verbinden. Silberoxyd ist aber schwer löslich und würde unmöglich übersehen werden können. Das Schema, welches *Magnus* § 139 ausführt, vermag daher nicht ohne weitere Annahme von obigen Thatsachen Rechenschaft zu geben, während dieselben in Verbindung mit dem guten Leitungsvermögen der Lösung gerade diejenigen sind, welche wir erwarteten, wenn der [349] Austausch der Ionen zwischen den Molekülen in grösseren Entfernungen als bei der Berührung vor sich gehen kann.

Magnus sucht nun dadurch der Wirklichkeit gerecht zu

werden, dass er dem elektrischen Strome eine auswählende Fähigkeit zuschreibt. Dieselbe besteht nach den Erläuterungen, welche die §§ 55—63 enthalten, in Folgendem: So lange der Strom unter einer gewissen Dichtigkeit bleibt, zerlegt er von zwei Elektrolyten, deren Mischung ihm vorliegt, nur denjenigen, welcher am leichtesten zersetzbar, oder, was dasselbe heisst, den besseren Leiter abgiebt; erst wenn jene Dichtigkeit eine gewisse Grenze erreicht, werden beide zur Leitung benutzt und zersetzt. Den wohlbekannten Thatsachen, wonach in einer Lösung, welche ein Silber- und Kupfersalz oder ein Kupfer- und Zinnsalz zugleich enthält, bei nicht sehr starken Strömen nur Silber oder Kupfer ausgeschieden werden, sowie einer anderen, welche erst weiter unten besprochen werden kann, ist diese Hypothese abstrahirt. Dieselbe wäre berechtigt, wenn die Zersetzung auch bei jedem einzelnen Elektrolyten erst mit einer bestimmten Dichtigkeit des Stromes anfinge, mit anderen Worten, wenn das elektrolytische Gesetz von *Faraday* unrichtig wäre. Da jedoch letzteres für die schwächsten Intensitäten, wie sie nur in der Praxis benutzt werden, sich gültig erwiesen, so fehlt ihr die Begründung und sie ist nur eine Umschreibung der Thatsachen, welche anders zu erklären sind. Ich habe letzteres in meiner Rechtfertigung (S. 46) gethan, und bereits ausgeführte Versuche gestatteten mir, den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Deutung an den Salzen JK und ClK zu geben, der in derselben Weise auch auf die Salze von Ag und Cu, oder Cu und Sn anwendbar ist.

Besitzt der Strom innerhalb der ganzen Ausdehnung der Lösung jene auswählende Eigenschaft, so dient blos das Salz als Leiter, das Wasser bleibt überall unzersetzt, und die Theorie wäre im Einklang mit obiger Beobachtung, aber nicht mit den Gesetzen von *Ohm* und *Faraday*.

Magnus lässt dies jedoch in der Fortsetzung [**350**] (§§ 129 bis 131) unentschieden und vindicirt die auswählende Fähigkeit mit Bestimmtheit nur dem Strome an der Kathode. Die Erscheinung, welche den eigentlichen Vorwurf meiner Mittheilungen ausmacht, gewinnt dadurch eine andere Deutung, als ich ihr gegeben, und meine zahlreichen Versuche und quantitativen Bestimmungen werden verfehlte.

§ 4.

Die vielbesprochene Erscheinung ist aber folgende:

So lange der Durchgang des Stromes stattfindet, bildet sich

in der Lösung unseres Silbersalzes (und jedes Salzes, dessen Metall das Wasser nicht zerlegt), unmittelbar an der Kathode eine verdünnte Flüssigkeit und erhebt sich als specifisch leichter von derselben, während an der Anode eine dichtere sich herabsenkt. Nach *Magnus* entsteht (§ 142) die Verdünnung an der Kathode eben durch die auswählende Eigenschaft des Stromes, welcher daselbst das Salz allein zerlegt, daher das schwere Metall hier der Füssigkeit entzieht, während er in den mittleren Schichten von Salz zu Wasser, von Wasser zu Wasser, wie von Wasser zu Salz gleichmässig fortschreitet.

Ich vermag nicht ein einziges Ergebniss meiner Analysen mit dieser Auffassung in Einklang zu bringen. Unsere Erscheinung lässt sich nämlich durch die einfachsten Mittel quantitativ bestimmen. Stellen wir die Kathode in den oberen, die Anode in den unteren Schichten der Lösung auf und geben ihnen einen hinreichenden Abstand von einander, so können die verdünnten und dichteren Flüssigkeiten sich nicht mischen, sondern bleiben getrennt durch die mittleren Schichten, welche der Strom in ihrer Concentration nicht ändert.

Ich kann nicht genug die Aufmerksamkeit auf diese constant bleibende Zusammensetzung richten, welche die mittleren Schichten jeder Lösung an den Stellen bewahren, wo eine Mischung auf mechanischem Wege oder durch Diffusion mit den sich ändernden Grenzschichten nicht mehr stattfindet. Diese Constanz wird bedingt durch das Grundgesetz des galvanischen Stromes, wonach die Intensität auf [351] der ganzen Länge seiner Bahn in jedem Querschnitte dieselbe ist. In den Elektrolyten messen wir ja die Intensität durch die Anzahl der Ionen, welche jeden Querschnitt desselben in der Zeiteinheit durchlaufen. Es erhält daher in jedem Augenblick jede mittlere Schicht von beiden benachbarten eben so viel Ionen, als sie daran abgiebt, ihre Zusammensetzung bleibt die ursprüngliche, wie lange auch der Strom dauert.

Spalten wir die Flüssigkeit, nachdem der Strom unterbrochen, an einer Stelle, welche in ihrer Zusammensetzung unverändert geblieben ist, so bestimmen wir leicht in jedem der beiden Theile durch die quantitative Analyse die Veränderungen, welche eingetreten sind. Bei der Lösung von NO_6Ag genügt es, die Menge des Silbers und Wassers zu ermitteln, da die Flüssigkeit neutral geblieben, der Metallmenge in der Lösung daher eine äquivalente Menge NO_6 entspricht.

Auf diese Weise habe ich gefunden, wie das Wasser der

verdünnten Lösung um die Kathode annähernd nur die Hälfte der Silbermenge, welche ausgeschieden wurde, nach der Elektrolyse weniger führt, wie also um den betreffenden Pol eine Silbermenge durch den Strom aufgehäuft wurde, welche die Hälfte des reducirten beträgt.

Nach der Deutung von *Magnus* müsste aber die verdünnte Flüssigkeit gerade so viel Silber verloren haben, als niedergeschlagen wurde, indem die Verdünnung das Resultat der an dem Pole stattfindenden auswählenden Thätigkeit sein soll, und ohne dieselbe nach dem mitgetheilten Schema (§ 139) und der daran angeknüpften Erörterung (§ 142) keine Veränderung der Lösung eintreten kann. Aus dem Ergebniss der quantitativen Analyse, wonach der Strom ein halbes Aequivalent Silber (ich bezeichne der Kürze wegen die ausgeschiedene Silbermenge nach dem Vorgange *Daniell's* als Aequivalent) um die Kathode gehäuft, dagegen ein halbes Aequivalent NO_6 entfernt, folgt mit Nothwendigkeit, dass dieselben durch den Querschnitt gingen, welcher uns als Spaltungsfläche diente. Die Lösung [**352**] um die Anode wird daher nach der Elektrolyse ein halbes Aequivalent NO_6 mehr und ein halbes Aequivalent Ag weniger führen. Dieselben bedingen in Verbindung mit dem Umstande, dass das ausgeschiedene Aequivalent NO_6 ein Aequivalent Ag von dem Silberbleche löste, die dichtere Schicht, welche an letzterem erscheint und deren Wasser, wie die Analyse bestätigt, ein halbes Aequivalent Salz (NO_6 Ag) mehr enthält, wie vor der Elektrolyse.

Die Aenderungen in der Concentration an den Elektroden sind also dadurch entstanden, dass, während 100 Atome (NO_6 Ag) zersetzt wurden, 50 Atome Ag in der Richtung zur Kathode und 50 Atome NO_6 in der Richtung zur Anode durch den Querschnitt, der die Trennungsstelle bildete, sich bewegten.

An der Trennungsstelle findet der Vorgang statt, dessen Wirkung der Beobachtung erst an den Elektroden zugänglich wird, weil er in allen Querschnitten der Lösung gleichmässig vor sich geht, und erst in den letzten Schichten derselben, die ja an die metallischen Leiter der Elektroden stossen, der Verlust und Gewinn, den sie bezüglich erleiden, nicht mehr ausgeglichen werden. Wir mögen die Verhältnisse, welche uns beschäftigen, wenden und drehen, wie wir

wollen, die Zu- und Wegführungen der Bestandtheile des Salzes, welche wir in den Schichten an den Elektroden finden, können nur statthaben, wenn der Austausch wesentlich nur zwischen den Ionen der Salzmoleküle vor sich geht und dieselben die zwischenliegenden Wassertheilchen, welche so gut wie indifferent gegen den Strom zu betrachten sind, überspringen. Die Ueberführungen sind nach dem Schema (§ 139) von *Magnus*, wo die Elektrolyse in den mittleren Schichten von Salz- zu Wasser-, von Wasser- zu Wasser- und von Wasser- zu Salztheilchen fortschreitet, ebenso unmöglich, wie in demjenigen von *Kohlrausch*. Letzteres passt, wie schon von mir bemerkt, nur auf den geschmolzenen Zustand des Elektrolyten, in welchem die Bewegungen der Ionen der Beobachtung unzugänglich bleiben.

[**353**] Wenn bei diesem Salze ($NO_6\,Ag$) gleich viele von beiden Ionen in gleicher Zeit durch jeden Querschnitt, insbesondere durch die Trennungsstelle, gehen, so setzt dies voraus, dass sie sich mit gleicher mittlerer Geschwindigkeit bewegen, oder gleiche Wege in dem Abstande je zweier ihrer Moleküle zurücklegen. Die Veränderungen in der Concentration, welche die Lösung an den Elektroden erfährt, sprechen daher so wenig gegen unsere Auffassung, dass sie uns gestatten, die relativen Geschwindigkeiten, mit der die Ionen in den Abständen der Salzmoleküle sich bewegen, zu bestimmen.

Die Verhältnisse zwischen den übergeführten zu den ausgeschiedenen Gewichten der beiden Ionen stellen die relativen Wege dar, welche von ihnen in den Molekularabständen zurückgelegt werden.

Da die Zahlen für die Ueberführung von einem Vorgange bedingt sind, welcher an der Trennungsstelle seinen Sitz hat, so wird die Beschaffenheit der Flüssigkeiten an den Elektroden gar nicht in Betracht kommen können.

Wir finden wirklich die nämlichen Ueberführungszahlen für die nämliche Lösung eines Elektrolyten, wenn wir zwischen dieselbe und die Elektroden die verschiedensten Elektrolyte schalten, vorausgesetzt, dass die Ionen der letzteren nicht bis in die Schicht, welche als Trennungsstelle dient, während der Elektrolyse gelangen.

Diese für die Praxis der Elektrochemie so wichtige Folgerung, welche ich durch zahlreiche Versuche bestätigt habe und später ununterbrochen ausbeuten werde, scheint mir ein so schlagender Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung zu

sein und die Deutung von *Magnus* so vollkommen zu widerlegen, wie es nur verlangt werden kann.

In Uebereinstimmung mit den Forderungen unserer Theorie sind ferner die Zahlen für die Ueberführungen unabhängig von der Intensität des Stromes. In welcher Zeit auch dieselbe Quantität Silber ausgeschieden wird, der nämliche Ueberschuss oder Verlust stellt [**354**] sich an den bezüglichen Elektroden ein, wenn dieselbe Lösung NO_6Ag benutzt wird. Dieser Satz, ohne dessen Gültigkeit die Bestimmung der Ueberführung keinen Sinn hat, wurde schon in der ersten Mittheilung von mir ausgesprochen und an der Lösung von SO_4Cu für die Stromdichtigkeiten, welche innerhalb der Grenzen 1 und 10 lagen, verificirt.

Magnus hat aber gefunden (§§ 32—50), wie in der letztgenannten Flüssigkeit an der Kathode bei hohen Stromdichtigkeiten Wasserstoff frei wird, und betrachtet diese Thatsache nebst früher erörterten als Beweis seiner Hypothese von der auswählenden Fähigkeit des Stromes, welche alsdann ihre Grenze erreichen soll. Es schien mir hinreichend, in meiner Rechtfertigung (S. 3) die Deutung jenes Factums vom Standpunkte meiner Theorie kurz auszusprechen. Ich muss sie jedoch ausführlicher geben, da *Magnus* noch immer (§ 130) grossen Werth demselben beilegt.

Die Kathode wird bei den Salzen, deren Metalle das Wasser nicht zersetzen, durch den Strom fortwährend ausser Berührung mit den Salztheilen gebracht. Von jedem derselben, welches anliegt, bleibt ja blos das Metall, während das Anion um eine gewisse Strecke sich wegbewegt. Es bildet sich daselbst eine Schicht reinen Wassers, wenn nicht durch die mechanische Mischung, welche die Ungleichheiten im specifischen Gewichte herbeiführen, sowie durch die Diffusion Salztheilchen aus der Umgebung zugeführt werden. Letztere treten in den Lösungen nicht an einer beliebigen Stelle in die zersetzt werdenden Fäden des Elektrolyten ein, wie *Kohlrausch* und *Magnus* annehmen, sondern eben da, wo die Lücken entstehen, das ist an den Polen. Trennt aber eine Schicht Wasser die Kathode von den Salztheilchen, so muss die Elektrolyse Wasserstoff auf der einen, Metalloxyd auf der anderen Seite derselben veranlassen. In wenigen Lösungen treten bei der Elektrolyse so leicht diese Verhältnisse ein, wie gerade bei derjenigen, welche Kupfersalze enthält. Die Ursache ist [**355**] darin zu suchen, dass sich das Kupfer gleichförmig auf die Kathode absetzt,

während bei den anderen Metallen gewöhnlich krystallinische Dendriten entstehen und unregelmässig in die Salzlösung hineinwachsen.

Halten wir dies fest und berücksichtigen, dass durch die Diffusion allein äusserst langsam Salztheilchen zugeführt werden, so können wir die Bedingungen vorhersagen, unter denen sich die Wasserstoffentwickelung am leichtesten einstellt, und von den Verhältnissen, welche *Magnus* bei der Bestimmung der Grenzdichtigkeit störend entgegentraten, und welche er in seiner Abhandlung (§ 40), sich darüber wundernd, beschreibt, bis in das kleinste Detail uns Rechenschaft geben. Die Stromdichtigkeit, bei welcher Wasserstoff erscheint, muss nicht allein von der Concentration der Lösung abhängig, sondern eben so sehr von der Lage der Kathode in der Lösung bedingt sein. Sie ist am kleinsten für dieselbe Lösung, wenn die Kathode in Form einer Scheibe nur die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, indem alsdann nur die Diffusion der Kathode Salztheilchen zuführen kann. Die Dichtigkeit wird dagegen am grössten, so dass *Magnus* sie nicht in seinen Versuchen (§ 83) erreichte, wenn die Platte der Kathode horizontal in den unteren Schichten liegt. Die specifisch leichtere Wasserschicht erhebt sich hier am schnellsten von der Oberfläche des Poles und macht den benachbarten Salztheilchen Platz. Mittlere Werthe müssen für die übrigen Lagen sich einstellen, können aber nie gleich sein an den verschiedenen Punkten einer ausgedehnten Fläche. Dies gilt z. B. für die verticale Lage der Polplatten, welche *Magnus* bei den Messungen zu benutzen suchte, auch wenn der Querschnitt der Lösung dem der Elektroden überall gleich ist. Die fortwährend sich bildende leichte Wasserschicht erhebt sich senkrecht und bewegt sich hier der ganzen Fläche der Elektrode entlang. Das Zufliessen von Lösung aus der Umgebung trifft daher am günstigsten die tiefsten, am ungünstigsten die höchsten Punkte; dort wird der Wasserstoff bei grösseren, hier bereits bei kleineren [**356**] Dichtigkeiten des Stromes sich zeigen. *Magnus* sah sich daher genöthigt (§ 46), um besser übereinstimmende Werthe für die Grenzdichtigkeit des Stromes bei verschiedenen Dimensionen der Elektroden zu finden, die Ausdehnung in der Breite und nicht in der Tiefe zu variiren. Auch fand er es zweckmässig (§ 47), die parallel verticale Lage der Polplatten mit einer so geneigten zu vertauschen, dass dieselben mit der Tiefe einander sich nähern. Dadurch hielt sich die von den tieferen Punkten aufsteigende verdünnte Schicht von den

höher gelegenen entfernt und der Strom verzweigte sich schwächer in den oberen wie in den unteren Schichten, für welche das Zuströmen von Salztheilchen stets günstiger bleibt.

Zu den erörterten Verhältnissen gesellt sich aber noch ein Umstand, den ich erst erkannte, als ich die Versuche von *Magnus* wiederholte, und welcher wesentlich die Wasserstoffentwickelung in denselben bedingte. *Magnus* hat die Dichtigkeit der Lösungen von Kupfervitriol, welche benutzt wurden, nicht mitgetheilt. Seine Angaben der Stromstärken sind nur in Theilungen des benutzten Messinstrumentes angegeben. Als Anhaltpunkte blieben mir blos die Zahl der galvanischen Elemente (2—3), sowie die Grösse und Abstände der Elektroden.

Ich wendete reinen, neutralen Kupfervitriol an, konnte aber, wie ich es aus meinen älteren Versuchen wusste, die beschriebene Wasserstoffentwickelung nicht erhalten. Ich vermehrte die Zahl der *Grove*'schen Elemente bis auf 10, verdünnte die Lösung allmählich bis auf das 200fache: an der Kathode erschien in jedem Abstande von der Anode blos Kupfer. Dasselbe war roth und cohärent bei schwachen Strömen und grösserer Concentration, dagegen braun und locker bei grösserer Stromdichtigkeit und stärkerer Verdünnung. Es wuchs in letzterem Falle sehr regelmässig von der Oberfläche der Platte in die Flüssigkeit hinein.

Die Erscheinung der Wasserstoffentwickelung zeigte sich dagegen ganz so, wie sie beschrieben wird, so wie die Lösung nur wenige Tropfen freie Säure erhielt. *Magnus* [**357**] bespricht zwar (§§ 32—34) das Verhalten der angesäuerten Lösung, sagt aber nicht, dass sie zu den messenden Versuchen benutzt wurde.

In der angesäuerten Lösung wird ein beträchtlicher Theil des Stromes von den Theilchen des trefflich leitenden Schwefelsäurehydrates fortgepflanzt. So lange der Wasserstoff, welchen der Strom ausscheidet, an der Kathode Kupfervitriol findet, wird er nicht frei, sondern reducirt das Kupfer. Er besitzt nämlich diese Eigenschaft im s t a t u s n a s c e n s, wie ich § 35 zeigen werde. So wie das Kupfersalz fehlt, muss er erscheinen. Das Fehlen des Kupfersalzes bei grösseren Stromdichtigkeiten ist aber durch die eben erörterten Verhältnisse bedingt.

Die Beziehungen, welche bis jetzt für die Lösungen der Elektrolyte nachgewiesen wurden, entfernen für mich jeden Zweifel an der Richtigkeit meiner Auffassung, dass in der Elektrolyse die Bewegungen, welche die Ionen der Salzmoleküle zwischen den so gut wie unzersetzt bleibenden Wasseratomen

2*

vollbringen, uns entgegentreten. Um aber demjenigen, welcher noch Anstand nehmen sollte, die Wanderungen durch den Versuch, ich möchte sagen, greifbar zu machen, theilte ich in der zweiten Abhandlung nur die quantitativen Resultate solcher elektrolytischen Lösungen mit, bei welchen die Ueberführungen beinahe unabhängig von der Concentration sind.

So verhalten sich die Salze des Kalium und Ammonium. Wir finden z. B. für die Lösung von ClK, wenn der Wassergehalt innerhalb der Grenzen 1 und 100 variirt, also der Abstand der Salztheilchen und die Anzahl der zwischenliegenden Wasseratome sehr verschieden gewählt sind, die Zahlen für das übergeführte Chlor und Kalium beinahe nicht abweichender unter einander, wie diejenigen, welche bei derselben Lösung in einer Reihe von Elektrolysen wegen der Fehlerquellen des Versuchs erhalten werden.

Das ist aber nicht bei allen Elektrolyten der Fall. Sehr früh, lange bevor ich die Kalisalze untersuchen konnte, lagen mir Zahlen, welche von der Concentration sehr abhängig **[358]** waren, lagen mir die auffallenden Ergebnisse der Cadmiumsalze, welche erst am Schlusse dieser Mittheilung besprochen werden können, vor. Sie waren geeignet, denjenigen, der in der Deutung unserer Erscheinung schwankte, von der Fortsetzung abzuschrecken. Die feste Ueberzeugung, dass ausser meiner Auffassung nur die Annahme einer Umwandlung der Elemente während der Elektrolyse den Thatsachen gerecht werden könne, ermuthigte mich zur weitern Verfolgung dieser zeitraubenden Arbeiten.

§ 5.

Aus den Sätzen des vorigen Paragraphen folgt von selbst die Methode, welche bei der Untersuchung der durch die Elektrolyse hervorgerufenen chemischen Erscheinungen einzuschlagen ist. Die Aufgabe, welche der Forschung hier vorliegt, besteht einfach in der Feststellung der an den Polen auftretenden Veränderungen, und verlangt, um lösbar zu sein, dass letztere im Versuche gesondert erhalten werden. Diese Forderung lässt sich aber nur dadurch befriedigen, dass man das Grundgesetz des galvanischen Stromes, welcher an und für sich die mittleren Schichten jedes Elektrolyten in der ursprünglichen Zusammensetzung erhält, beachtet. Vor meinen Arbeiten glaubte man derselben durch die Einschaltung eines Diaphragma

zwischen die Flüssigkeiten der beiden Pole genügende Rechnung zu tragen, und ist dadurch in Irrthümer verfallen, welche den Fortschritten der Elektrochemie geschadet haben.

Daniell hat bekanntlich durch seine constante Kette die Diaphragmen zu allgemeinerer Anwendung gebracht. Sie sind vortrefflich geeignet, die Mischung zweier sich berührenden Flüssigkeiten zu verlangsamen, und leisten dadurch in unseren galvanischen Apparaten unersetzbare Dienste. Sie können aber nicht den Austausch der Ionen zwischen den Molekülen der Elektrolyte, welche ihre Seiten bespülen, während des Durchgangs des Stromes verhindern, da ja alle, sie mögen aus Thon, thier. Membrane oder Papier bestehen, nur Körper mit mehr oder weniger engen Kanälen sind. [**359**] Verhielten sie sich anders, so würden sie den Strom unterbrechen oder wie die Metalle leiten. [5])

An dem Scheitern der ausgedehnten Bemühungen *Daniell's*, die Ueberführungen der Ionen zu bestimmen, trägt die falsche Anwendung der Diaphragmen einen wesentlichen Theil der Schuld. *Magnus* hat (§ 16) den von *Daniell* benutzten Apparat für die Elektrolyse von SO_4Cu, bei welcher die Anode von Platin war, angewendet und gegen 30—40 Proc. des Aequivalents freie Schwefelsäure in der Zelle der Kathode gefunden. Er schliesst daraus, dass von den beiden Substanzen, Schwefelsäure und Sauerstoff, blos letztere als volles Aequivalent bis zur Anode wandert, nicht aber erstere, und sieht daher in diesem Resultate (§ 17) einen Widerspruch mit dem *Daniell*'schen Satze, wonach das Salz in Cu und SO_4 vom Strome gespalten wird. Ich habe in meiner Rechtfertigung (S. 14) von obiger Thatsache die Erklärung gegeben, die von *Magnus* missverstanden und deshalb (§ 133) als »mindestens unwahrscheinlich« zurückgewiesen wird. Ich bemerke, dass die von mir benutzten Ausdrücke negative und positive Zelle leider in dem entgegengesetzten Sinne, wie von *Magnus*, gebraucht wurden. Während *Magnus* die Zelle als negative bezeichnet, in welcher der sogenannte elektronegative Bestandtheil (Anion) frei wird, habe ich mir angewöhnt, der anderen, in welcher der negative Pol (Kathode) aufgestellt ist, diesen Namen zu geben. Ich wiederhole daher kurz die Erklärung der obigen Thatsache. Die gefundenen 30—40 Procente freie Schwefelsäure sind weder in der Zelle, in welcher die Kathode aufgestellt war, zurückgeblieben, während O weiter ging, noch (§ 133) »zur negativen Elektrode durch die poröse Scheidewand zurückgewandert«, sondern durch

den erwähnten Austausch daselbst aus der Verbindung SO_4 Cu hervorgegangen. Das SO_3, welches an der Platinanode nebst O vom Strome ausgeschieden wird, verbindet sich nämlich sogleich mit HO zu dem Elektrolyten (SO_4)H, der, wie *Magnus* (§ 23) sich selbst durch Lackmus in der Lösung [360] eines Alkalisalzes überzeugte, sehr bald in der ganzen Flüssigkeit der betreffenden Zelle verbreitet ist. In der Scheidewand stösst daher jetzt die Lösung von SO_4 Cu der Kathodezelle an die Lösung von SO_4 Cu und SO_4 H der Anodezelle. Es müssen H und Cu, die beide zur Kathode sich bewegen, und zwar ersteres wegen des weit kleineren Widerstands von SO_4 H vorwiegend, mit SO_4 von SO_4 Cu sich verbinden. Dadurch nähert sich SO_4 H der Kathode; das geschieht durch denselben Process aber immer fort, so lange der Strom dauert, anfangs noch innerhalb der Scheidewand, bald ausserhalb in der Kathodezelle und erklärt vollständig die daselbst von *Magnus* gefundenen 30—40 Proc. freie Schwefelsäure.

Ganz analoge Verhältnisse treten ein, wenn die Elektrolyse von SO_4 Na mit Platinelektroden im *Daniell*'schen Apparate ausgeführt wird, und verhindern, dass volle Aequivalente freie Schwefelsäure und Natron neben O und H erscheinen. Ich habe in meiner Rechtfertigung (S. 33) das Verfahren beschrieben, wie man letzteres Resultat erhalten kann, und verweise hier darauf zurück.

Die elektrolytischen Untersuchungen, welche *Kolbe* vor etwa zehn Jahren mit den Lösungen des essigsauren*) und valeriansauren Kali angestellt, sind bekanntlich für die organische Chemie von grosser Wichtigkeit gewesen, indem dadurch die Kohlenwasserstoffe Methyl und Butyl zuerst isolirt wurden. Ich sehe mich genöthigt, auf dieselben an dieser Stelle näher einzugehen, weil der dabei benutzte Apparat eine ähnliche unrichtige Vorstellung über den Hergang der Zersetzung veranlasst hat, wie die so eben erörterte. Diese Vorstellung ist in alle Lehrbücher übergegangen, und von den Chemikern wird für ähnliche Arbeiten stets derselbe fehlerhafte Apparat benutzt.

Das essigsaure Kali zersetzt sich, wie meine Bestimmungen**) ergeben, während der Elektrolyse in K und $C_4H_3O_3 + O$. Ersteres zerlegt an der Kathode das Wasser [361] und erzeugt freies H und Kali. Der andere Bestandtheil verbindet sich in

*) Ann. de Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 292.
**) *Pogg.* Ann. Bd. 98, S. 30.

meinem Apparate mit dem Cadmium der Anode und bildet essigsaures Cadmiumoxyd. *Kolbe* benutzte ein Platinblech als Anode, welches in einer cylindrischen Thonzelle sich befand, während ausserhalb derselben die Kathode aufgestellt war. Hier zerfällt $C_4 H_3 O_4$ in $C_2 H_3 + 2(CO_2)$. Das Gas, welches aus der Thonzelle strömte, bestand aber nicht, wie die Formel verlangt, aus einem Volumen Methyl und zwei Volumen Kohlensäure, sondern ergab bei der Analyse von ersterem einen geringeren Gehalt. *Kolbe* schliesst daraus richtig, dass noch ausser $C_4 H_3 O_4$ Sauerstoff ausgeschieden wurde, der sich der Elemente eines Theiles des gleichzeitig frei werdenden Methyls bemächtigte und diese zu Wasser und Kohlensäure oxydirte. Diesen Sauerstoff lässt er aber aus einer gleichzeitig stattfindenden Wasserzersetzung hervorgehen, welche der Strom auch in der concentrirten Lösung neben der des Salzes bewirke, und glaubt, dass dieselbe sich durch Schwächung des Stromes vermindern oder ganz vermeiden lassen. Jener Sauerstoff, welcher frei wird und Methyl oxydirt, rührt aber von der Elektrolyse des gutleitenden freien Kali her, welches sehr bald durch den vorher erörterten Austausch in der Thonzelle ebenfalls entsteht. Will man die Spaltung von $C_4 H_3 O_4$ in $C_2 H_3$ und $2(CO_2)$ allein beobachten, so muss dieser Austausch verhindert werden. Hierzu wird sich sehr gut der Apparat (Fig. 5 der Tafel) eignen, wenn der kurze Schenkel (a), der die Platinanode (α) enthält, für diese Untersuchung etwas länger genommen wird.

Nach dieser Abschweifung kehre ich zum Gegenstande unseres Paragraphen zurück. Durch Diaphragmen allein kann ohne weiteres eine Sonderung der Vorgänge an den Polen nicht bewirkt werden, sobald, was so häufig der Fall, die ausgeschiedenen Ionen sich mit den Bestandtheilen des Lösungsmittels, des Poles oder des Salzes selbst zu andern Elektrolyten, als den ursprünglich vorhandenen vereinigen. Es wird ja alsdann, wenn keine sonstigen Vorkehrungen getroffen sind, die ursprüngliche Lösung bald in ihrer [**362**] ganzen Ausdehnung eine andere, und in allen Schichten eine Theilung des Stromes zwischen mehreren Elektrolyten eintreten. Unsere Sorge muss aber darauf gerichtet sein, dass die Lösung, welche zu untersuchen ist, an **der zur Spaltung benutzten Stelle** während der Elektrolyse ihre ursprüngliche Zusammensetzung behält. Denn dann sind die Veränderungen, welche auf beiden Seiten dieser Stelle eintreten, wie der vorige Paragraph ergeben hat, das Resultat

der daselbst stattfindenden Elektrolyse des ursprünglichen Elektrolyten, und indem wir jene Veränderungen bestimmen, beantworten wir alle Fragen, welche dem Versuche gestellt werden können. Das Verfahren, durch welches die Trennungsstelle unverändert während der Elektrolyse sich erhalten lässt, ist leicht für jeden Elektrolyten zu finden, da die Beschaffenheit der Lösungen an den Polen auf den Vorgang an der Trennungsstelle keinen Einfluss ausübt, so lange die Ionen der ersteren von letzteren entfernt bleiben. Die Lösungen an den metallischen Elektroden bilden alsdann im Sinne *Faraday*'s die flüssigen Elektroden des an der Trennungsstelle unverändert gebliebenen mittleren Elektrolyten.

Ich will hier die Theorie des allgemeinsten Verfahrens, welches eingeschlagen werden kann, durchführen, indem daraus leicht die Abkürzungen und Erleichterungen für jeden speciellen Versuch sich abstrahiren lassen. Solche Abkürzungen sind bei der Mehrzahl der Elektrolyte möglich und müssen stets berücksichtigt werden, weil dadurch eine Vereinfachung der quantitativen Analyse und somit eine grössere Genauigkeit der Resultate gewonnen wird.

Die zu untersuchende und der quantitativen Zusammensetzung nach vollständig bekannte Lösung sei zwischen zwei andere Lösungen gelagert, deren Gewichte bestimmt, und in welchen die Pole aufgestellt sind. Die Dimensionen der ersteren, die spec. Gewichte sowie die Beschaffenheit der Elektrolyte für die beiden anderen Flüssigkeiten sollen so gewählt sein, dass die Zusammensetzung der Trennungsstelle, welche in der mittleren Lösung liegt, unverändert [**363**] nach der Elektrolyse erscheint. Dieses Ziel lässt sich, wie meine zahlreichen Beispiele zeigen, durch passende Anordnung des Apparates und zweckmässige Benutzung der Diaphragmen, welche die Mischung zweier sich berührenden Flüssigkeiten verlangsamen und ihre Aufeinanderlagerung gestatten, bei allen Lösungen erreichen und controliren. In den Strom sei endlich das Silbervoltameter eingeschaltet.

Nach der Elektrolyse erhalten wir durch die Spaltung zwei Theile, von welchen nur einer der Analyse zu unterwerfen ist, weil ja der andere denselben zu den ursprünglich vorhanden gewesenen und bekannten drei Flüssigkeiten ergänzt. Theoretisch bleibt die Wahl zwischen ihnen gleichgültig; in der Praxis gebührt natürlich demjenigen der Vorzug, für welchen die quantitative Analyse am genauesten ausführbar ist.

Richten wir die Analyse auf die beiden Bestandtheile des mittleren Elektrolyten, welche wir für seine Ionen halten, so muss, wenn dieses der Fall gewesen ist, von dem einen gerade ein Aequivalent mehr gefunden werden, wie von dem anderen. Mit letzterem Ausdrucke ist wieder der Kürze wegen die Gewichtsmenge jedes Ions bezeichnet, welche dem gleichzeitig im Voltameter reducirten Silber äquivalent ist. Wir weisen so die Spaltung, welche der mittlere Elektrolyt blos durch die Elektricität erfährt, nach, mit anderen Worten: wir legen dadurch die directe galvanische Zersetzung desselben dar. Steht letztere aber fest, so ergiebt sich unzweideutig und unmittelbar für jede beliebige Anordnung des Versuches, welche Erscheinungen an den Polen bei der Elektrolyse unserer Verbindung als secundäre zu erklären sind. Hierin besteht das Verfahren, wodurch die directe und indirecte Zersetzung jedes Elektrolyten mit Sicherheit zu unterscheiden sind, welches *Magnus* (§ 95) für kaum möglich erklärt.

Dehnen wir die quantitative Bestimmung auch auf das Lösungsmittel unseres Theiles aus, und dazu bedarf es blos der Wägung seiner gesammten Masse nach der Trennung und vor der Analyse, so gewinnen wir die Ueberführungen der beiden Ionen.

[**364**] Denn es sei (a) das gefundene Gewicht dieses ganzen Theiles, während (b) und (c) die Gewichte der darin bestimmten Ionen des mittleren Elektrolyten und (β) und (γ) die mit dem reducirten Silber äquivalenten Mengen derselben bedeuten. In dem Ausdrucke: $a-(b+c)-d$, wo d das Gewicht der Lösung ist, mit welcher unser Pol ursprünglich umgeben wurde, erhalten wir die Quantität der Flüssigkeit, in welcher der mittlere Elektrolyt auf der benutzten Seite der Trennungsstelle gelöst ist. Dieselbe enthielt aber vor der Elektrolyse andere Gewichte der beiden Ionen, welche wir aus der bekannten Zusammensetzung berechnen und bezüglich (b') und (c') nennen wollen. Die Differenzen $b'-b$ und $c'-c$ drücken daher die übergeführten Ionen aus, und $\frac{b'-b}{\beta}$ sowie $\frac{c'-c}{\gamma}$ sind die relativen Wege, welche von ihnen in den Molekularabständen des Elektrolyten zurückgelegt wurden. $\frac{b'-b}{\beta}-\frac{c'-c}{\gamma}$ wird stets der Einheit gleich sein, da $b=m\cdot\beta$, $c=(m\pm1)\gamma$, $b'=n\beta$ und $c'=n\gamma$ sind, wenn m und n ausdrücken, wie oft die vom Strome

ausgeschiedenen Quantitäten der Ionen, nach und vor der Elektrolyse in dem Lösungsmittel enthalten waren.

§ 6.

Meine Auffassung des Vorganges, der in den Lösungen während der Elektrolyse auftritt, giebt demnach von sämmtlichen chemischen Veränderungen, welche der Beobachtung zugänglich werden, Rechenschaft und führt zur einzig möglichen Methode, dieselben quantitativ zu bestimmen. *Magnus* bezeichnet es aber (§ 125) als »undenkbar, dass der Strom oder nur ein Theil desselben von Salz- zu Salztheilchen mit Umgehung der Wassertheilchen fortschreite«, ohne eine nähere Erläuterung hinzuzufügen. Dieselbe scheint mir aber nöthig, indem unmöglich die Wahrheit dieses Ausspruches sich von selbst versteht. Denn *Magnus* statuirt den Austausch der Ionen zwischen zwei Molekülen eines Elektrolyten bei der sogenannten Berührung und nimmt gewiss in diesem Falle immer noch einen Abstand derselben [**365**] von einander an, der mit der Temperatur veränderlich ist. Wenn aber in diesen variablen Abständen der Moleküle der Austausch stattfindet, so ist die Grenze, bei welcher Entfernung derselbe aufhören soll, nicht unmittelbar gegeben und bei unserer Unbekanntschaft mit dem Wesen der chemischen Verbindung und der Molekularvorgänge aus einer Theorie nicht zu folgern. Wir brauchen uns daher blos umzusehen, ob die Gegenwart der zwischenliegenden Theilchen des Lösungsmittels jene Auffassung unmöglich macht, mit andern Worten, ob wir mit festgestellten Thatsachen oder nicht zu bezweifelnden Theorien in Widerspruch gerathen, wenn wir die Bewegungen der Ionen neben den Wassertheilchen statuiren, während letztere unzersetzt bleiben. Ist es der Fall, so sehe ich mich, wie schon bemerkt, genöthigt, eine Umwandlung der Stoffe durch die Elektrolyse anzunehmen, um obigen Thatsachen gerecht zu werden.

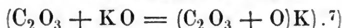
Wenn die Ionen des Salzes im freien Zustande oder im status nascens das Lösungsmittel nicht zersetzen, wird kein Chemiker sich veranlasst fühlen, ihnen diese Fähigkeit während der Ueberführung beizulegen. Bei solchen Elektrolyten findet daher unsere Auffassung keine Schwierigkeit. Die Sache gestaltet sich anders, wenn die Ionen diese Eigenschaft besitzen. Entschieden treten diese Verhältnisse bei den Kaliumverbindungen ein, also gerade da, wo nach meiner zweiten Mittheilung

die Zahlen für die Ueberführung von der Concentration fast unabhängig erscheinen und daher die Bewegungen der Ionen zwischen den unzersetzt bleibenden Wassertheilchen am unzweideutigsten darstellen. Die Verwandtschaftslehre, der gegenwärtig die Mehrzahl der Chemiker huldigt, und welche die hervorragendsten Forscher zu ihren wärmsten Vertretern zählt, kann solche Vorgänge nicht erwarten, und ich glaube nicht zu irren, wenn ich in diesem Umstande die Ursache erblicke, weshalb die consequente Durchführung der Gesetze von *Ohm* und *Faraday* bei der Elektrolyse bis jetzt unterlassen wurde. Ehe ich jedoch die wichtige Frage, welche hiermit [**366**] angeregt ist, einer näheren Erörterung unterziehe, habe ich dem Leser meine noch nicht veröffentlichten Bestimmungen vorzulegen und ihn in den Stand zu setzen, sich selbst darüber ein Urtheil zu bilden.[6]

§ 7.

Im Anschlusse an meine zweite Mittheilung beginne ich mit dem elektrolytischen Verhalten von einigen Kalisalzen, welche in derselben noch nicht berücksichtigt wurden. Es interessirte mich mehr, die Art der Zersetzung bei ihnen festzustellen, wie die Ueberführungen der Ionen genau zu bestimmen. Aus diesem Grunde und weil letztere bei den Kalium- und Ammoniumverbindungen fast unabhängig von der Wassermenge sich ergeben, wurde gewöhnlich nur eine Lösung der Elektrolyse unterworfen. Ich wähle zuerst ein Salz, bei welchem das allgemeinste Verfahren, dessen Theorie § 5 entwickelt ist, zur Anwendung gebracht werden musste, und welches daher zur Erläuterung derselben dient.

Neutrales oxalsaures Kali



$$(C_2O_3 + KO = (C_2O_3 + O)K).$$ [7]

Der Apparat, welcher zur Elektrolyse benutzt wurde, ist Fig. 1 der Tafel dargestellt und besteht aus 5 Glasgefässen. Das kleinste (*A*) enthält die aus meinen früheren Versuchen bekannte Anode von amalgamirtem Cadmium (*a*), deren Stift in der Oeffnung des Bodens gekittet ist und den Fuss der ganzen Vorrichtung abgiebt. In den Hals des Gläschens ist das conische Gefäss (*B*) eingeschliffen, welches unten von einer dünnen Membrane (*b*) überspannt ist und das aus einem Glasringe hergestellte Diaphragma (*c*) enthält. Die Gefässe *C*, *D* und *E* sind

aus meiner zweiten Mittheilung bekannt und aus abgesprengten Präparatengläsern gewonnen. Der Boden derselben wird von einer dünnen Membrane gebildet und um die Oeffnung zwischen *B* und *C* ist eine Röhre aus vulkanisirtem Gummi gelegt, welche die Verdunstung des Wassers verhindert. In *E* endlich befindet sich als Kathode ein gewölbtes Platinblech (*d*) aufgehängt.

Da die Oxalsäure mit den Oxyden der schweren Metalle [**367**] fast unlösliche Salze bildet, so durfte die Cadmiumanode nicht mit unserer Lösung umgeben werden. Das entstehende oxalsaure Cadmiumoxyd verlässt nämlich die Lösung, welche dadurch specifisch leichter wird, und setzt sich ausserdem so fest auf das Metall an, dass bald der Strom unterbrochen wird. Deshalb ist das Gläschen (*A*) zugefügt und mit einer gewogenen Menge einer der quantitativen Zusammensetzung nach bekannten und weit dichteren Lösung von essigsaurem Kali gefüllt.

Ich werde unseren Versuch vollständig beschreiben und darf dann bei den übrigen Elektrolysen, welche mit demselben Apparate angestellt wurden, auf diese Details verweisen.

Das Gläschen (*A*) nebst Anode und einer aufgeschliffenen Glasplatte hatte zum Gewichte . .	22,158 g.
Nachdem es so viel Lösung von essigsaurem Kali aufgenommen, dass die Membrane von *B* hineinragen konnte, wog es	34,3203 »
Die benutzte Menge der Lösung von essigsaurem Kali betrug daher	12,1623 g.

Die Zusammensetzung dieser Lösung wurde dadurch ermittelt, dass 5,6207 g derselben mit Salzsäure in der Platinschale abdampften und 1,7513 g ClK hinterliessen. Die angewandten 12,1623 g derselben enthielten demnach so viel Kalium, als in 3,7895 g ClK sich finden.

Das Gefäss *B* nimmt die zu untersuchende Lösung von oxalsaurem Kali auf. Es ist zweckmässig, dasselbe bereits vor dem Einsetzen in *A* zum Theil zu füllen und das Diaphragma (*c*) an seine Stelle zu bringen. Die Gläser *C* und *D* erhalten die nämliche Lösung; für *E* wird jedoch dieselbe stark verdünnt.

Während der Elektrolyse entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff und es entsteht daselbst freies Kali, welches jedoch sehr spät in den tieferen Schichten des Gefässes *D* erscheint. Von der Anode wird zuerst durch die austretende Essigsäure und den Sauerstoff Cadmium gelöst und nachher von dem zutretenden oxalsauren Kali wieder [**368**] gefällt. Das unlösliche oxalsaure Cadmiumoxyd entsteht hier ebenfalls, bildet sich aber

in der Lösung und setzt sich daher auf die Oberfläche der Anode nicht fest an. Die Fortdauer der Elektrolyse ist dadurch gesichert.

In unserem Versuche reducirte der Strom im Silbervoltameter 1,1083 g Ag. Nach der Unterbrechung desselben wurden die Gefässe *E*, *D*, *C* ausgehoben und *B* mit einer Glasplatte sogleich verschlossen. Die Lösung in *C* zeigte sich unverändert.

Das Gewicht der Gläschen *B* und *A* sammt Deckel, Membranen, Diaphragmen und Flüssigkeiten betrug	65,5715 g.
Ohne die Flüssigkeiten wogen erstere Gegenstände vor der Elektrolyse	39,4491 »
Die beiden Lösungen, ohne das Cadmium, welches die Anode verlor, wiegen daher . . .	26,1224 g.
Ziehen wir hiervon das Gewicht der in *A* gegossenen Lösung von essigsaurem Kali im Betrage von	12,1623 »
ab, so bleibt für die Lösung von Oxalsäure und Kali	13,9601 g.

Nachdem die beiden Lösungen sorgfältig in ein Becherglas gespült waren, wurde das Cadmium durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, abfiltrirt und dann die Oxalsäure durch Chlorcalcium gefällt. Der Ueberschuss des Kalksalzes wurde entfernt, die ganze Lösung in der Platinschale eingedampft und das Kali als ClK gewogen. Die Analyse lieferte 1,5915 g CO_2 CaO, entsprechend 1,1458 g C_2O_3 und 5,3838 g ClK. Werden von letzterem Gewicht die oben erwähnten 3,7895 g ClK, welche aus der Lösung des essigsauren Kali stammen, abgezogen, so bleiben 1,5943 g ClK, entsprechend 1,0074 g KO.

Nach der Elektrolyse finden sich daher 1,1458 g C_2O_3 und 1,0074 g KO.

Die unveränderte Lösung von oxalsaurem Kali wurde in derselben Weise gleichzeitig analysirt, und 12,1327 g lieferten 1,1811 g $\ddot{C}\,\dot{C}a$, entsprechend 0,8504 g C_2O_3 [369] und 1,7595 g ClK oder 1,1118 g KO. Die Aequivalente verlangen auf 1,1118 g KO : 0,84795 g C_2O_3.

Diese Zahlen stellen sowohl die Zersetzung, welche das oxalsaure Kali erfährt, wie die Ueberführungen dar. Die Quantität 1,0074 g KO, welche nach der Elektrolyse gefunden wurde, ist vor der Elektrolyse verbunden gewesen, wenn wir die Ergebnisse unserer Analyse zu Grunde legen, mit 0,77057 g C_2O_3,

während jetzt daneben 1,1458 g C_2O_3 erschienen. Die Differenz 1,1458 — 0,77057 = 0,3752 g stellt daher die vom Strome ausgeschiedene Oxalsäure dar und beträgt, da dem reducirten Silber 0,3691 g C_2O_3 entsprechen, ein Aequivalent. Die Abweichung ist nicht grösser, als sie bei einer so complicirten Analyse erwartet werden muss. Das neutrale oxalsaure Kali spaltet sich daher in K und (C_2O_3 + O), und die Lösung desselben führt nach der Elektrolyse in

13,9601 g:
1,0074 g KO
12,9527
1,1458 g C_2O_3
11,8069
0,0834 g O (äquivalent mit 0,3752 g C_2O_3)
11,7235 g Wasser.

Neutrales oxalsaures

Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von $(C_4H_3O_3)KO$		
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
12,1327	1,1811 $\ddot{C}\dot{C}a$ 1,7595 ClK	4,1816	5,6207	1,7513 ClK	12,1623

§ 8. **Neutrales chromsaures**

Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClK		
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
9,299	0,3459 $\dddot{E}r$ 0,6778 ClK	9,535	7,8106	1,6017 ClK	10,8391

Die Elektrolyse fand in demselben Apparate (Fig. 1 der Tafel) statt, weil die Chromsäure mit den schweren Metallen ebenfalls unlösliche Salze bildet. Die Tabelle enthält sämmtliche Ergebnisse der quantitativen Analyse und gestattet, wie beim ersten

Vor der Elektrolyse enthielt die Lösung in

12,1327 g:
1,1118 g KO
____
11,0209
0,8504 g C_2O_3
____
10,1705 g Wasser.

Jene 11,7235 g Wasser führten demnach vor der Elektrolyse blos 0,98026 g C_2O_3, und es stellt sich ein Ueberschuss von Oxalsäure im Betrag von 1,1457 — 0,98026 = 0,16554 g heraus, nachdem der Strom 0,3752 reducirt hatte. Die Ueberführung des Anion $(C_2O_3 + O)$ beträgt daher $\frac{16554}{37520} = 0{,}441$, und diejenige des Kation (K): 0,559.

[370] Die directen Resultate der quantitativen Analyse stelle
[371] ich zur leichteren Uebersicht in eine Tabelle zusammen.

Kali $(C_2O_3 + KO = (C_2O_3 + O)K)$.

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* u. *B* n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	K	$C_2O_3 + O$
1,1083	26,1224	1,5915 $\ddot{C}\dot{C}a$ 5,3838 ClK	0,559	0,441

Kali $(CrO_3 + KO = (CrO_3 + O)K)$.

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* u. *B* n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	K	$CrO_3 + O$
1,4425	23,2962	0,7263 $\ddot{Cr}$ 3,0552 $\dddot{S}\dot{K}$	0,488	0,512

Beispiele gezeigt, sowohl die Zersetzung des Salzes als die Ueberführungen festzustellen. Ich halte es für überflüssig, die Rechnung durchzuführen, da sie ganz und gar mit der vorigen übereinstimmt. Das Gläschen *A* erhielt hier statt der Lösung

von essigsaurem Kali eine solche von Cl K, die specifisch schwerer wie diejenige von chromsaurem Kali war. An der Kathode von Platin, die mit einer sehr verdünnten Lösung des chromsauren Kali umgeben war, wurde Wasserstoff und Kali ausgeschieden; keine Reduction der Säure fand bei dem neutralen Salze statt. Die Analyse bestimmte in bekannter Weise die Chromsäure als Cr_2O_3 und das Kali als Cl K oder $SO_3 + KO$. Die Berechnung der analytischen Data lehrt, dass neben den 1,4425 g Ag des Voltameters, welchem 0,6766 g $\dddot{Cr}$ äquivalent sind, 0,6837 g $\dddot{Cr}$, nebst einem Aequivalent Sauerstoff ausgeschieden wurden.

§ 9. **Zweifach chromsaures Kali**
$(2\dddot{Cr} + \dot{K} = (2\dddot{Cr} + O)K)$.

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz		wog	gab	K	$(2 \cdot CrO_3 + O)$
7,228	0,2256 $\dddot{C}$ 0,2559 $\dddot{S}\dot{K}$	14,65	0,3562	8,3357	0,3839 $\dddot{Cr}$ 0,1478 $\dddot{S}\dot{K}$	0,498	0,502

Bei diesem Salze konnte das Gefäss *A* weggelassen und der in meiner zweiten Mittheilung beschriebene Apparat, dessen Abbildung in *Pogg.* Ann. Bd. 98, Fig. 3, Taf. I*) sich befindet, benutzt werden, da das zweifach chromsaure Cadmiumoxyd leicht löslich ist. Die Resultate der quantitativen Analyse führen zu folgenden Zahlen.

[372] Nach der Elektrolyse wog die Lösung im untersten Gläschen, wenn von dem aufgelösten Cadmium abgesehen wird,

8,3357 g und enthielt:
0,0800 g KO
8,2557
0,50294 g $\dddot{Cr}$
7,7528
0,0264 g O (äquivalent mit 0,3562 g Ag)
7,7264 g Wasser.

Vor der Elektrolyse führten von der Lösung des zweifachen chromsauren Kali

*) Fig. 8 der der ersten Hälfte dieser Ausgabe beigefügten Tafel.

7,2280 g
0,1385 g KO
7,0895
0,2956 g C̈r
6,7939 g Wasser.

Jene 0,0800 g KO sind demnach vor der Elektrolyse neben 0,1707 g CrO_3 in der Lösung und bilden $2CrO_3 + KO$. Nach der Elektrolyse finden sich aber 0,50294 g C̈r. Der Ueberschuss 0,50294 — 0,1707 = 0,33224 = 2 · 0,16612 g bildet so gut wie zwei Aequivalente C̈r mit dem reducirten Silber 0,3562 g, welchem 0,16706 g C̈r äquivalent ist. Der Strom spaltet daher unser Salz in K und $2CrO_3 + O$. Ersteres bewirkte an der Kathode eine Reduction der CrO_3 zu C̈r.

Das Gewicht Lösungswasser 7,7264 g enthielt vor der Elektrolyse blos 0,33613 g CrO_3. Die Differenz 0,50294 — 0,33613 = 016681 g stellt die Ueberführung der Chromsäure dar, während 0,33224 g reducirt wurden.

Demnach beträgt die Zuführung des Anion $(2CrO_3 + O)$: $\frac{16681}{33224}$ = 0,502 und die Wegführung des Kations K : 0,498.

[373] § 10. **Ueberchlorsaures Kali**
$(ClO_7 + KO = (ClO_7 + O)K)$.

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	enthielt H̊ auf 1 Th. Salz		wog	gab	K	$(ClO_7 + O)$
117,741	0,6186 S̈K̇	118,66	0,3242	220,1675	1,0161 S̈K̇	0,537	0,463

Zur Elektrolyse diente derselbe Apparat, wie in § 9, dessen Dimensionen für diese verdünnte Lösung bedeutend grösser, als im vorigen Falle, waren. Die Analyse bestimmte blos K als S̈K̇, indem die Lösung an der amalgamirten Cadmiumanode ganz neutral bleibt, und daher die mit diesem Metalle sich verbindende Ueberchlorsäure dem Sauerstoff und dem Silber äquivalent sein muss. Die Lösung enthielt vor der Elektrolyse in:

117,741 g
0,98394 g $ClO_7 + KO$
116,7571 g Wasser.

Dem reducirten Silber 0,3242 g sind äquivalent 0,2984 g $(CrO_7 + O)$. Nach der Elektrolyse enthält daher die Lösung um die Anode in:

220,1675 g
1,6162 g $ClO_7 + KO$
218,5513 } 1,4578 g $(ClO_7 + O)$
0,2984 g $(ClO_7 + O)$
218,2529 g Wasser.

[374] § 11. **Chlorsaures Kali**

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	41,0794	1,0576 $\ddot{S}\dot{K}$	26,605	0,3514
II	118,855	0,7284 »	114,967	0,3896

Die Elektrolyse wurde ganz wie im vorigen Falle ausgeführt, und dieselben Gründe bestimmten mich, in der Analyse blos K

§ 12. **Cyan-**

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	11,9297	2,8341 CyAg	7,657	0,3979
II	18,7055	0,3638 »	104,75	0,1456

Das Cyankalium war aus der alkoholischen Lösung von Kalihydrat durch Blausäure gefällt. Die Anode bestand in dem Apparate (§ 9) aus Silber und die Membranen waren durch Thonplatten ersetzt, die mit Asphaltharz ausgekittet wurden. Letzteres widersteht den stärksten alkalischen, wie den sauren Lösungen.

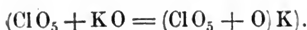
§ 13.

Bei den Salzen des Natrium, zu welchen ich übergehe, stellt

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 1,3195 g $(ClO_7 + O)$. Daher beträgt die Zuführung des Anions $(ClO_7 + O)$:

$$1{,}4578 - 1{,}3195 = 0{,}1383 \text{ g oder } \frac{1383}{2984} = 0{,}463$$

und die Wegführung des Kations K : 0,537.



$(ClO_5 + KO = (ClO_5 + O)K)$. **[375]**

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	K	$(ClO_5 + O)$
59,7715	1,3802 $\ddot{S}K$	0,555	0,445
220,144	1,1789 »	0,538	0,462

als $SO_3 + KO$ zu berücksichtigen. Die Berechnung der mitgetheilten Zahlen geschieht in der nämlichen Weise.

k a l i u m (CyK).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Ag		Ueberführungen	
wog	gab	K	Cy
12,0122	3,0877 Cy Ag	0,543	0,457
51,3504	1,0838 »	0,53	0,47

sich der Einfluss der Concentration auf die Verhältnisse der Ueberführung deutlicher heraus, wie bei den Kaliumverbindungen. Die Lösungen des Chlornatriums habe ich am sorgfältigsten studirt und zur quantitativen Bestimmung eines jeden der beiden Bestandtheile, wie beim Chlorkalium, eine besondere Elektrolyse benutzt.

Chlor-

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Cl Na
I	1,1716	13° C.	14,7352	8,0883 Cl Ag	3,472
II	1,1159	8,6	11,5389	4,3301 »	5,541
IIa	»	»	8,7447	1,3366 Cl Na	5,542
III	1,0334	16,2	42,1413	4,7655 Cl Ag	20,706
IV	1,0068	17,4	41,0463	0,9527 Cl Ag	104,76
V			105,42	0,3403 Cl Na	308,78
Va			»	»	»
VI	1,0023	5,6	117,959	0,9011 Cl Ag	320,33
VIa			»	»	»

[376] Als Apparat diente natürlich der in § 9 erwähnte, dessen Anode von amalgamirtem Cadmium war. Die

§ 14. Jodna-

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
42,1632	2,8667 J Ag	22,053	0,3605

Die Elektrolyse wurde, wie bei Cl Na, vorgenommen und in

§ 15. Schwefelsaures Natron

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,0735	9° C.	43,7991	5,6267 $\ddot{S}\dot{B}a$	11,769
II	1,0181	9	41,5369	1,3196 »	50,65

Das Verfahren war wie bei Cl Na; die Analyse berücksichtigte

n a t r i u m (ClNa).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Na	Cl
1,0049	10,9024	6,773 ClAg	0,352	0,648
1,0661	10,8036	4,9126 »	0,355	0,645
0,8764	11,1248	1,5157 ClNa	0,350	0,650
1,1353	33,5962	4,7386 ClAg	0,366	0,634
0,3605	32,7097	1,059 ClAg	0,372	0,628
0,5006	209,9825	2,0768 »	0,378	0,622
0,4384	211,0165	0,5913 ClNa	0,378	0,622
0,4567	209,47	1,9718 ClAg	0,387	0,613
0,4897	209,1705	0,5503 ClNa	0,378	0,622

quantitative [377] Analyse und die Berechnung ist genau wie bei ClK.

t r i u m (JNa).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	Na	J
31,5019	2,6162 JAg	0,374	0,626

der Analyse blos J als JAg gewogen.


(SO_3 + NaO = (SO_3 + O)Na).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Na	(SO_3 + O)
0,9168	34,4306	5,0319 $\ddot{S}$Ba	0,359	0,641
0,6471	32,2987	1,4641 »	0,366	0,634

blos die Schwefelsäure.

§ 16. Salpetersaures Natron

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I			7,3035	2,3818 $\overset{\therefore}{N}\dot{Na}$	2,0664
II	1,1904	9°,2	12,9344	3,2384 »	2,994
III	1,0195	12 ,2	41,2158	1,1527 »	34,756
IV	1,0118	12	40,7738	0,701 »	57,165
V	1,0074	10	114,1122	1,2056 »	93,652
VI	1,0052	13	117,4752	0,9057 »	128,71

Ueber die mitgetheilten Zahlen habe ich blos zu bemerken, dass sie mit dem Apparate § 9 gewonnen wurden und dass die

[378]

§ 17. Essigsaures Natron

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,1455	7°,7	19,0144	3,2277 $\ddot{C}\dot{Na}$	2,8077
II	1,0661	13	21,5876	1,7062 »	7,1777
III	1,0125	5,5	120,0092	1,8323 »	41,333
IV	1,0062	11	116,4667	0,8794 »	84,606

Die Tabelle bedarf keiner Erläuterung, da alle Verhältnisse dieselben sind, wie bei ClNa und ClK. Es wäre genauer gewesen, das Na als ClNa, statt als $\ddot{C}\dot{Na}$ zu wägen.

§ 18.

Eine Zusammenstellung der Ueberführungen, welche die beiden Alkalimetalle Kalium und Natrium in der Verbindung mit demselben Anion gezeigt, ist nicht ohne alles Interesse. Es wurden folgende relative Wege innerhalb der benutzten Concentrationsgrenzen gefunden:


$(NO_5 + NaO = (NO_5 + O)Na)$.

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Na	$(NO_5 + O)$
1,2064	14,8311	4,3479 $\dddot{N}\dot{N}a$	0,412	0,588
0,8551	11,2957	2,5033 »	0,400	0,600
0,3760	57,4038	1,4887 »	0,386	0,614
0,3087	55,7972	0,8638 »	0,387	0,613
0,7117	210,627	2,0067 »	0,385	0,615
0,6967	209,0915	1,3985 »	0,387	0,613

Analyse nur Na als NO_5 NaO bestimmte.


$(C_4H_3O_3 + NaO = (C_4H_3O_3 + O)Na)$. [379]

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Na	$(C_4H_3O_3 + O)$
1,0392	10,8794	1,5306 $\bar{C}\dot{N}a$	0,585	0,415
0,5357	9,5548	0,5986 »	0,579	0,421
1,2524	210,4335	2,857 »	0,576	0,424
0,5972	209,603	1,419 »	0,557	0,443

	K = 100	: Na = 100
Cl	106—103	184—163
$(SO_3 + O)$	100	179—173
$(NO_5 + O)$	92—99	143—160
$(C_4H_3O_3 + O)$	50	71—80.

Die Zahlen für die Ueberführungen des Natrium weichen sämmtlich bedeutend von denjenigen ab, welche Kalium in der Verbindung mit demselben Anion lieferte, und welche mit denen des Ammonium übereinstimmten. Die beiden fixen Alkalimetalle zeigen daher beträchtliche Differenzen in ihrem elektrolytischen Verhalten, wie dies auch in Bezug auf ihren chemischen Charakter immer mehr erkannt wird.

§ 19. Chlor-

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,2277	14,4	28,901	8,6201 Cl Ag	3,629
II	1,2221	5,6	14,6339	4,2294 »	3,777
III	1,2546	7,3	15,8585	5,1477 »	3,254
IIIa	»	»	13,3985	3,5419 $\dddot{S}\dot{B}a$	3,238
IV	1,1028	19	44,9176	6,6064 Cl Ag	8,388
V	1,0112	19,7	41,2065	0,7059 »	79,6
VI	1,007	9,6	114,4333	1,2369 »	126,7
VIa	»	»	61,221	0,5381 $\dddot{S}\dot{B}a$	126,4

[380]

§ 20. Salpetersaurer Baryt

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,0502	8° C.	40,7258	2,110 $\dddot{S}\dot{B}a$	16,231
II	1,0146	13,6	40,986	0,6365 »	56,48
III	1,006	10,6	115,7718	0,7699 »	133,62

§ 21. Chlor-

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,3637	20° C.	10,5107	10,082 Cl Ag	1,6974
II	1,3160	12,4	13,372	11,2762 »	2,0683
III	1,2884	2,8	14,6396	11,2707 »	2,3608
IV	1,2529	9,7	12,685	8,7779 »	2,739
V	1,1819	20,8	8,740	4,569 »	3,9494
VI	1,0382	20,3	42,3102	4,9947 »	20,918
VII	1,0062	9	119,0357	2,2439 »	138,26
VIII	1,0036	20	40,8987	0,4596 »	229,2

barium. (ClBa).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Ba	Cl
0,9237	11,3876	4,2104 Cl Ag	0,336	0,664
1,0523	11,9917	4,387 »	0,341	0,659
1,6261	12,1008	5,358 »	0,337	0,663
1,095	12,2166	2,8287 $\dddot{S}\dot{Ba}$	0,339	0,661
1,6615	35,026	6,5719 Cl Ag	0,358	0,642
0,432	59,8611	1,3793 »	0,384	0,616
0,4337	212,3305	2,6465 »	0,390	0,610
0,4761	211,356	1,662 $\dddot{S}\dot{Ba}$	0,382	0,618

$(NO_5 + BaO = (NO_5 + O)Ba)$. [381]

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Ba	$(NO_5 + O)$
0,2475	59,3666	2,978 $\dddot{S}Ba$	0,359	0,641
0,1421	56,9573	0,8261 »	0,380	0,620
0,6368	211,3205	1,1290 »	0,398	0,602

calcium (ClCa).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Ca	Cl
0,6665	12,6004	12,6395 Cl Ag	0,220	0,780
0,8180	12,4984	11,232 »	0,229	0,771
0,7029	12,6804	10,3642 »	0,235	0,765
1,4867	11,3929	9,1573 »	0,251	0,749
1,013	10,9603	6,609 »	0,273	0,727
0,4480	32,0659	4,1833 »	0,317	0,683
1,1673	214,6025	5,0278 »	0,327	0,673
0,2366	58,9322	0,8763 »	0,317	0,683

Die quantitative Analyse bestimmte blos Cl als Cl Ag, da die Lösung um die Anode neutral blieb. Die Ueberführungen des Chlors nehmen anfangs, wo die Concentration noch bedeutend

§ 22. **J o d -**

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
1,04377	7,1983 J Ag	1,3185	0,8438

§ 23. **Salpetersaurer Kalk**

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,3919	7,6°	14,5938	3,678 $\ddot{C}\dot{C}a$	1,4194
II	1,1707	7,4	11,8947	1,4608 »	3,9621
III	1,007	7,4	119,0663	0,6447 »	111,613

[382] § 24. **C h l o r -**

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,2685	5°,6	10,3114	8,9512 Cl Ag	2,4826
II	1,1934	15	48,6665	31,6792 »	3,6442
III			10,5108	6,5163 »	3,8764
IV	1,0366	14 ,4	42,2728	5,511 »	22,1899
V	1,0065	15	41,048	0,9595 »	128,3
VI	1,0035	6	120,568	1,5042 »	241,314

ist, äusserst schnell mit der Zunahme des Wassers ab und bleiben dann bei fernerer Verdünnung fast constant.

c a l c i u m (JCa).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	Ca	J
15,8162	11,7792 JAg	0,268	0,732


$(NO_5 + CaO = (NO_5 + O)Ca)$.

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd.		Ueberführungen	
	wog	gab	Ca	$(NO_5 + O)$
0,7485	12,983	3,1065 $\ddot{C}\dot{C}a$	0,282	0,718
1,6884	11,2177	1,0424 »	0,348	0,652
0,947	215,0157	0,9931 »	0,387	0,613

m a g n e s i u m (ClMg). [383]

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd.		Ueberführungen	
	wog	gab	Mg	Cl
0,4280	11,3545	10,2244 ClAg	0,194	0,806
1,4371	37,339	25,5763 »	0,221	0,779
0,9637	10,9794	7,665 »	0,222	0,778
0,8249	32,2777	4,9596 »	0,294	0,706
0,3658	58,9222	1,7047 »	0,323	0,677
0,5344	213,110	3,139 »	0,322	0,678

§ 25. Jod-

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
12,6705	11,9293 J Ag	0,7959	1,076

§ 26. **Schwefelsaure Magnesia**

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,1763	3°,6	12,6904	2,0209 $\dddot{S}\dot{M}g$	5,2796
II	1,0048	4 ,8	118,493	0,5627 »	209,58

Die Lösungen der Magnesiasalze bleiben während der Elektrolyse an der Anode von Cd neutral, so dass immer die Be-

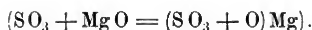
§ 27. **Mangan-**

Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,2275	6°,6	10,2325	5,4077 Cl Ag	3,3061
II	1,0045	9	117,412	1,3959 »	190,41

[**384**] Die Lösung um die Anode blieb neutral. An der Kathode scheidet der Strom Mangan ab, welches sich auf Kosten des Wassers theilweise oxydirt und Wasserstoff dadurch entwickelt. Sammelt man den Absatz an der Kathode [**385**] und bestimmt

magnesium (JMg).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	Mg	J
16,5869	16,5349 J Ag	0,223	0,777



$(SO_3 + MgO = (SO_3 + O) Mg)$.

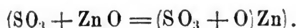
Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Mg	$(SO_3 + O)$
1,3826	10,6668	1,4471 $\ddot{S}\dot{M}g$	0,238	0,762
0,4873	212,4805	0,9155 »	0,344	0,656

stimmung eines Bestandtheils genügt.

chlorür (MnCl).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Mn	Cl
1,5751	11,5531	7,5365 Cl Ag	0,242	0,758
0,5466	213,1805	3,029 «	0,318	0,682

die Menge Mn, welche er enthält, so muss dieselbe genau ein Aequivalent des reducirten Ag betragen, wie ich dies in meiner ersten Mittheilung an einem Eisenoxydulsalze gezeigt, wo analoge Verhältnisse eintreten.


$(SO_3 + ZnO = (SO_3 + O)Zn)$.

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	Zn	$(SO_3 + O)$
0,6595	15,6237	6,8854 $\ddot{S}\dot{B}a$	0,222	0,778
0,9681	13,5354	4,5922 »	0,240	0,760
0,3057	220,0055	1,395 »	0,364	0,636

unserer Elektrolyte, die mit der wachsenden Menge des Wassers eintreten, hingewiesen. Man wird zunächst geneigt sein, eine theilweise Zersetzung derselben in freie Säuren und Basen (wie $ClMg$ in ClH und MgO, SO_4Zn in SO_4H und ZnO) zu statuiren. Allein es bedarf nur einer kurzen Ueberlegung, um diese Annahme als unvereinbar mit den gefundenen Resultaten der Elektrolyse zu erkennen. Denn alsdann wären in der Lösung drei Elektrolyte von sehr verschiedenem Leitungsvermögen; der Strom müsste, wie ich für die Lösung von JK und ClK gezeigt, sich zwischen dieselben verzweigen und könnte neben dem Silber des Voltameters nicht ein Aequivalent Sauerstoff und Säure oder Chlor an der Anode und ein Aequivalent Metall an der Kathode abscheiden. Die Neutralität der Lösung, welche wir bei unserer Anordnung des Versuches [**386**] nach der Elektrolyse an der Anode finden, widerlegt diese Annahme vollständig. Wir werden dieselben Veränderungen in den Ueberführungen später bei Verbindungen wiederfinden, wo die Erklärung aus den Erfahrungen der Chemie sich unmittelbar und ungezwungen ergiebt, und ich verschiebe deshalb die nähere Erörterung bis zu jener Stelle.

§ 30.

Die Verbindungen, welche bis jetzt der Elektrolyse unterworfen wurden, enthalten ihre beiden Ionen nach einfachen Aequivalenten. Ich reihe an dieselben solche Salze, in denen *Berzelius* mehrere Aequivalente von jedem Bestandtheile annimmt, und deren elektrische Spaltung daher nicht unmittelbar aus den Erfahrungen, welche uns vorliegen, sich folgern lässt.

Eisenchlorid.

Die Elektrolyse scheidet in der Lösung des Eisenchlorid Chlor, allein oder mit Sauerstoff, an der Anode von Platin aus;

an der Kathode treten je nach der Concentration und der Stromdichtigkeit verschiedene Stoffe auf: metallisches Eisen, Wasserstoff und Eisenchlorür zeigen sich hier und zwar entweder einer der beiden ersteren neben letzterem, oder alle drei, oder letzteres allein. Alle Metalle, welche mit dem Chlor zu löslichen Verbindungen sich direct vereinigen, zersetzen bekanntlich unser Salz; die so oft benutzten Apparate (*Pogg.* Ann. Bd. 98, Taf. I, Fig. 3 und Fig. 1) sind daher hier nicht mehr zweckmässig und waren durch den complicirteren, Fig. 1 der Tafel dargestellten, zu ersetzen. Statt desselben habe ich einen anderen, in Fig. 3 der Tafel abgebildeten, benutzt und die Flüssigkeit um die Kathode zur Analyse verwendet. An diesem Pole erfährt nämlich unsere Salzlösung eine bedeutende Verringerung der Dichtigkeit. Ein U förmiges Rohr (*A*) erweitert sich an dem einen Ende zu dem Behälter (*B*) und nimmt die zu untersuchende [**387**] Lösung auf. Die Glocke (*C*) enthält die Kathode, welche aus zwei kreuzförmig übereinandergesteckten, keilförmigen Platinblechen (*a*) gebildet und in einen kleinen Glaskegel (*b*) gekittet ist. Der Platindraht (*c*) trägt sowohl die Glocke, wie die Kathode und vermittelt den Zutritt des Stromes. Auf das andere Ende des U förmigen Rohres wird das Gefäss *D* gesetzt, dessen Boden die Membrane *f* abgiebt und welches die Cadmiumanode *g* enthält. Für dasselbe wird die Lösung stark verdünnt.

Vor der Elektrolyse wird die leere Glocke (*c*) nebst einer

[**388**] **Eisenchlorid**

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	7,4103	6,3568 ClAg 1,1959 $\dddot{\mathrm{Fe}}$	2,072	1,2989
II	17,2905	1,7335 ClAg 0,3287 $\dddot{\mathrm{Fe}}$	25,25	0,2149

Aus den mitgetheilten Zahlen der quantitativen Analyse ergiebt sich folgende Zusammensetzung für die beiden Flüssigkeiten.

aufgeschliffenen viereckigen Glasplatte (*d*) gewogen; sie wird mit der Lösung von Eisenchlorid so weit gefüllt, dass noch ein Raum von einigen Linien Höhe leer bleibt, verschlossen und sodann leicht durch Hilfe eines dünnen Platindrahtes, der durch vier Löcher in der Deckplatte geht, an die Stelle im Behälter (*B*) gebracht, welche sie in der Figur einnimmt. Ihre Flüssigkeit wird hier vom Luftdrucke getragen.

Die Stärke des Stromes lässt sich leicht so wählen, dass der Wasserstoff an der Kathode ausbleibt. Die verdünnte Lösung sammelt sich in dem oberen Theile der Glocke, während in dem untern Theile die Flüssigkeit unverändert sich erhält. Die Glocke lässt sich leicht, nachdem die Platte (*d*) untergeschoben, mit dem Inhalte ausheben. Nachdem sie abgespült und abgetrocknet, erfährt man durch die Wägung das Gewicht der Flüssigkeit und unterwirft dieselbe alsdann der Analyse.

Da bei unserem Salze die Art der Spaltung nicht unmittelbar zu erkennen ist, so mussten beide Bestandtheile quantitativ bestimmt werden. Chlor wurde als Cl Ag gefällt, das überschüssige Silber aus der Lösung entfernt und, nachdem noch etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen in Eisenoxyd übergeführt war, letzteres durch Ammoniak niedergeschlagen. Das Eisenchlorid, welches zu den Versuchen diente, war durch Erhitzen von Eisendraht in Chlorgas gewonnen.

$(\mathrm{Fe}\,\frac{2}{3}\,\mathrm{Cl} = \mathrm{fe}\,\mathrm{Cl})$. **[389]**

Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	fe	Cl
14,2482	11,172 ClAg 2,4045 $\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,254	0,746
19,7054	1,8073 ClAg 0,3922 $\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,400	0,600

Lösung I.

Vor der Elektrolyse enthielt die Lösung in 7,4103 g: 1,5715 g Cl und 0,8371 g Fe.

Nach der Elektrolyse fanden sich an der Kathode in [illegible].2482 g Flüssigkeit: 2.7619 g Cl und 1.6832 g Fe.

Die zuletzt erwähnte Chlormenge erfordert aber, um Eisenchlorid zu bilden, wenn wir Fe = 28 nehmen, 1.45227 g Fe und, wenn wir die Zahlen, welche die unveränderte Lösung geliefert, benutzen, 1.47123 g Fe. Im ersten Fall besass daher die Flüssigkeit um die Kathode: 1.6832 — 1.45227 = 0.2309 g Fe, und im zweiten 1.6832 — 1.4712 = 0.212 g Fe mehr, als zur Bildung von Eisenchlorid mit dem vorhandenen Chlor nöthig ist. Dem reducirten Silber 1.29[illegible] g sind aber äquivalent [illegible] g Fe und hiervon betragen $\frac{2}{3}$ Fe 0.2253 g.

Es wurde daher das Salz vom Strome nach der ihm zuerst von *Laurent* gegebenen Formel $\frac{2}{3}$ Fe Cl oder fe Cl gespalten. Die Berechnung der Ueberführungen, welche in der Tabelle angegeben sind, ist ganz die frühere. Das nämliche Resultat giebt:

Lösung I.

Vor der Elektrolyse enthielt dieselbe 0.42556 g Cl und 0.23009 g Fe.

Nach der Elektrolyse ist die Zusammensetzung der Lösung an der Kathode so, dass sich [illegible] g Cl und 0.27454 g Fe

390 § 31. **Aluminium-**

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
von	bis	enthielt 1 auf ... Theile	
[illegible]	1.0732 Cl Ag 0.241 Al	22.7	0.3723

Käufliches Aluminiummetall wurde in Chlorgas zur Bereitung des Salzes erhitzt. Leider enthielt es etwas Eisen und Kupfer, und ich konnte nicht die Zeit gewinnen, die Verbindung rein darzustellen. Die Lösung von Aluminiumchlorid wird vom Cadmium nicht reducirt, und der Apparat § [illegible] ist daher wieder anwendbar. An der Kathode entwickelt sich Wasserstoff und Thonerdehydrat schlägt sich daselbst nieder.

Die Analyse berücksichtigte beide Bestandtheile. Vor der Elektrolyse fanden sich neben 0.26531 g Cl, 0.07516 g Al. [illegible] ist, so hätten auf jene Chlormenge blos 0.06823 g

finden. Das Chlor verlangt, um Eisenchlorid zu bilden, wenn Fe = 28 genommen wird, 0,23494 g Fe und, wenn die Zusammensetzung der unveränderten Lösung der Rechnung zu Grunde liegt, 0,23988 g Fe. Im ersten Falle ergiebt sich als Ueberschuss an Eisen 0,0396 g und im zweiten 0,0347 g, während dem reducirten Silber als $\frac{2}{3}$Fe äquivalent sind 0,0371.

Die directe Zersetzung unseres Salzes durch den Strom liefert daher Cl und fe; das Eisen reducirt das Eisenchlorid zu Eisenchlorür oder zersetzt, wenn es an letzterem fehlt, Wasser und erzeugt freien Wasserstoff. Eisenchlorür und Wasserstoff müssen wir als secundäre Producte betrachten. Ist zur Anode Platin genommen, so zersetzt ein Theil Chlor in den verdünnten Lösungen das Wasser, bildet ClH und scheidet Sauerstoff aus. Es unterliegt für mich keinem Zweifel, dass die neutralen Sauerstoffsalze des Eisenoxydes, welche *Berzelius* aus drei Aequivalenten Säure auf 1 Aequivalent des Oxydes zusammengesetzt annimmt, wie z. B. $3\,SO_3 + Fe_2O_3$, vom Strome ebenfalls nach der *Laurent*'schen Formel zersetzt werden: $(SO_3 + O)\frac{2}{3}Fe = (SO_3 + O)\,fe$. *Magnus* (§ 80) lässt dasselbe sich in $(SO_3 + O)$ und $2(SO_3 + FeO)$ spalten, und würde daher für Eisenchlorid die Ionen Cl und 2(ClFe) statuiren.

chlorid (Cl$\frac{2}{3}$Al = Clal). [391]

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	al	Cl
12,1335	1,9624 ClAg 0,1925 $\dddot{A}l$	0,286	0,714

Al erhalten werden müssen. Der bedeutende Unterschied wird theils von dem Eisengehalte, hauptsächlich aber von etwas überschüssiger Thonerde bedingt, die leicht bei der Bereitung des Salzes entsteht, wenn das Chlor nicht absolut trocken ist.

Die Lösung um die Anode enthielt neben 0,48515 g Cl: 0,1026 g Al. Mit diesem Gewichte Al waren vor der Elektrolyse, wenn wir obige Zahlen zu Grunde legen: 0,36215 g Cl vereinigt. Demnach beträgt das vom Strome ausgeschiedene Chlor, welches mit dem Metalle der Anode sich verband, 0,48515 — 0,36215 = 0,1230 g. Dem reducirten Silber ist

aber äquivalent 0,1223 g Cl. Die elektrische Spaltung erfolgt daher wie bei dem Eisenchlorid nach der *Laurent*'schen Formel $\frac{2}{3}$Al Cl oder al Cl.

§ 32.

Ausser Eisenchlorid und Chloraluminium hätte ich gerne

Chlorur-

Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von Cl Cd		
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in *A*
12,418	0,9115 ClAg 0,8943 $\dot{U}\dddot{U}$	10,43	9,3448	2,7077 ClAg	11,541

Das Uranoxychlorid wird im geschmolzenen Zustande vom Strome zersetzt, ist also, abweichend von den übrigen Oxychloriden, ein Leiter. Die Zersetzung desselben lässt sich hier jedoch weit schwieriger feststellen, wie in der Lösung.

[**392**] Die Verbindung wurde dargestellt, indem man aus oxalsaurem Uranoxyd durch Wasserstoff zuerst Uranoxydul gewann und letzteres mit Chlor vereinigte. Die Lösung wird von Cadmium reducirt, welches Uranoxydul ausscheidet. An der Kathode entwickelt sich Wasserstoff und gelbes Uranoxyhydrat setzt sich ab. Daher blieb blos Apparat Fig. 1 der Tafel brauchbar. Das Gläschen (*A*) nahm eine weit dichtere Lösung von ClCd, deren Chlorgehalt bekannt war, auf. Die Analyse berücksichtigte beide Bestandtheile; Chlor wurde als Cl Ag gefällt, sodann der Ueberschuss von Silber nebst dem Cadmium durch Schwefelwasserstoff entfernt, und das Filtrat in der Platinschale eingedampft. Der Rückstand ist nach dem Glühen $\dot{U} + \dddot{U}$.

Vor der Elektrolyse enthielten:

12,4180	g
0,22534	g Cl
12,1927	
0,86064	g $\dot{U}$
11,3320	g Wasser.

Nach dem Aequivalentgewicht 60, welches *Peligot* für U

Platinchlorid ($PtCl_2$) und Goldchlorid (Au_2Cl_3) der Elektrolyse unterworfen. Allein ich vermochte nicht ihre Lösungen frei von Salzsäure zu gewinnen.

Ein interessantes und wichtiges Resultat lieferte die Elektrolyse von Uranoxychlorid oder Chloruranyl.

a n y l ($(U_2O_2)Cl$).

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* und *B* n. d. El. mit Ausschluss des Cd, das die Anode verloren		(U_2O_2)	Cl
	wogen	gaben		
0,3725	25,9635	4,8289 ClAg 0,9710 $\dot{U}\dddot{U}$	0,132	0,868

ermittelte, kommen auf obige Chlormenge im Uranoxychlorid 0,8633 g $\dot{U}$.

Nach der Elektrolyse enthält die Lösung um die Anode in:

14,4225	g
0,36707	g Cl
14,0554	
0,93446	g $\dot{U}$
13,121	g Wasser.

[393]

Jener Chlormenge 0,36707 g entsprechen im Uranoxychlorid, nach den Aequivalentzahlen 1,40623 g $\dot{U}$ und nach obiger Analyse 1,40194 g $\dot{U}$. Die Differenz $1,40623 - 0,93446 = 0,4718$ oder $1,40194 - 0,93446 = 0,4675$ g stellt das Uranoxydul dar, welches an der Kathode ausgeschieden wird und gerade zwei Aequivalente beträgt; denn dem reducirten Silber 0,3725 g entspricht 0,23432 g $\dot{U}$ oder 0,46864 $\dddot{U}$.

Die Ergebnisse unserer Elektrolyse rechtfertigen daher vollständig die Theorie von *Peligot*, wonach $\dddot{U}$ als Radical aufzufassen und das Salz Chloruranyl zu benennen ist. Die heftigen Angriffe, welche *Berzelius* gegen diese Auffassung richtet, sind auch in elektrochemischer Hinsicht nicht länger haltbar.

Wir finden in unserem Elektrolyten das erste Kation, welches nicht von einem Metalle, sondern von einem Oxyde gebildet wird. Die Spaltung findet in Cl und $\dddot{U}$ statt; letzteres zersetzt an der Anode das Wasser und liefert H nebst Uranoxyd.

Ich zweifle nicht, dass in den Sauerstoffsalzen des Uranyls $NO_5 + (ŨO_2)O$ und $SO_3 + (ŨO_2)O$ die Zersetzung nach den

§ 33. **Chlorwasserstoffsaures Morphin**

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
86,049	0,6873 ClAg	54,9	0,3198

[394 **Chlorwasserstoffsaures Strychnin**

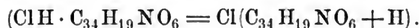
Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
87,708	0,5996 ClAg	55,7	0,4774

Aus der unorganischen Chemie ist mir kein Elektrolyt, ausser Uranoxychlorid, bekannt, in welchem eine Sauerstoffverbindung das Kation abgiebt. In der organischen Chemie sind solche Beispiele in den Salzen der Alkaloide sehr häufig. Dieselben werden vom Strome in den Salzbildner oder die Säure und Sauerstoff, welche an der Anode erscheinen, und in das Alkaloid und den Wasserstoff, welche an der Kathode auftreten, gespalten. Ich habe bei zweien derselben in dem Apparate § 9 die Ueberführungen bestimmt. Die Kathode von Platin war, um den Absatz des Alkaloides und die Unterbrechung des Stromes zu verhindern, mit einer specifisch leichteren Lösung

Chlorwasser-

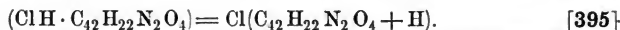
Nr.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. ClH
I			6,8646	6,9102 Cl Ag	2,9083
II	1,0472	7°,4 C.	9,5835	3,4708 »	9,863
III	1,0139	7 ,6	15,479	1,6361 »	36,222
IV	1,0062	7 ,6	21,6223	1,0217 »	82,261
V			113,157	3,1353 »	140,99
VI	1,0016	7 ,8	115,876	1,4143 »	321,343
VII	1,0002	5 ,5	117,4607	0,2173 »	2125,91

Formeln $(NO_5 + O)\ddot{U}$ und $(SO_3 + O)\ddot{U}$ erfolgt, dass also hier der Sauerstoff zum Theil zur Anode, zum Theil zur Kathode wandert.



$(ClH \cdot C_{34}H_{19}NO_6 = Cl(C_{34}H_{19}NO_6 + H)$.

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	$(C_{34}H_{19}NO_6 + H)$	Cl
92,688	1,0872	0,185	0,815



$(ClH \cdot C_{42}H_{22}N_2O_4) = Cl(C_{42}H_{22}N_2O_4 + H)$. [395]

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	$(C_{42}H_{22}N_2O_4 + H)$	Cl
93,156	1,1832 ClAg	0,139	0,861

von Salzsäure umgeben. Ich berücksichtigte bei der Analyse blos Chlor, da ja für das Alkaloid, von der organischen Elementaranalyse abgesehen, keine Bestimmung gegenwärtig möglich ist. Ausserdem bleibt die Lösung um die Cadmiumanode ungetrübt.

§ 34.

Die Zahlen für die Ueberführung gestalten sich ganz anders bei den Lösungen der sogenannten freien Säuren, in denen Wasserstoff das Kation bildet und unter welchen die bestleitenden Elektrolyte sich befinden. Ich beginne mit der Salzsäure.

stoff (ClH).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wog	gab	H	Cl
1,3006	13,0805	13,590 ClAg	0,681	0,319
1,3184	9,3516	3,6976 »	0,807	0,193
0,3697	8,994	1,0311 »	0,832	0,168
0,4955	55,8888	2,7458 »	0,839	0,161
1,4177	220,8625	6,4398 »	0,829	0,171
0,3148	212,086	2,6785 »	0,782	0,216
0,2782	214,436	0,4743 »	0,790	0,210

Bunsen hat in seinen photochemischen Untersuchungen [1]) gezeigt, wie blos Chlor und Wasserstoff an den Elektroden von Kohle frei werden, so lange der Gehalt der Lösung an Salzsäure nicht unter 23 Proc. sinkt. Bei grösserer Verdünnung beginnt Sauerstoffgas neben Chlor sich zu zeigen und nimmt mit derselben zu. Für die hundertfach verdünnte wässerige Lösung von ClK werden Cl und K, wie ich nachgewiesen, in Gewichtsmengen durch den Strom abgeschieden, welche mit dem gleichzeitig reducirten [**396**] Silber des Voltameters äquivalent sind. Die Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse, und die gleichzeitige Zersetzung des Wassers konnte daher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Da ClH besser leitet wie ClK, so müssen wir das Sauerstoffgas, welches in den verdünnten Lösungen erscheint, als secundäres Product auffassen, welches vom elektrolytisch abgeschiedenen Chlor dem Wasser in um so grösserer Menge entzogen wird, je verdünnter die Lösung ist. Der directe Beweis lässt sich nicht führen, weil der Wasserstoff, als gleichzeitiger Bestandtheil des Wassers, der Analyse unzugänglich bleibt, und daher blos ein Bestandtheil, das Chlor, quantitativ bestimmt werden kann.

Die Zahlen der Tabelle wurden sämmtlich in dem Apparate (§ 9) gewonnen; die Ueberführungen sind grossen Schwankungen unterworfen, so lange die Concentration der Lösung bedeutend ist, halten sich aber dann innerhalb ziemlich enger Grenzen.

§ 35.

Nachdem die Ueberführungen für die Salzsäure vorliegen, können wir das Verhalten der wässerigen Lösung von Zinnchlorid gegen den elektrischen Strom beurtheilen. *Faraday* hat zuerst hervorgehoben, dass diese Verbindung im wasserfreien Zustande, ganz wie die Chloride von Kohle, Schwefel,

1) *Pogg.* Ann. Bd. 100, S. 64.

Lösung von

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab		
13,0779	1,9538 Cl Ag	0,5129 Sn	0,4256

Phosphor, Bor, Silicium u. a., ein Isolator ist, und die Mehrzahl der Chemiker nimmt bei dem Zusammenkommen derselben mit Wasser eine Zersetzung, die Bildung von Salzsäure und Zinnsäure, wie bei den anderen genannten Chloriden an.

In den Lösungen des Zinnchlorids tritt während der [**397**] Elektrolyse innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichtigkeit und der Concentration ein halbes Aequivalent Zinn an der Kathode auf und ist begleitet von einem ganzen Aequivalent Chlor an der Anode. *E. Becquerel*[1]) hat die Ausscheidung des Metalles als eine primäre Wirkung des Stromes betrachtet und diesen Fall zu denjenigen gerechnet, welche dem *Faraday*'schen Gesetze, wonach die Elektrolyte aus einfachen Aequivalenten der Elemente bestehen, widersprechen. Das isolirende Zinnchlorid soll darnach in der Lösung auf völlig räthselhafte Weise als einer der besten Leiter auftauchen. *Magnus* spricht dem Wasserstoff im status nascens die reducirende Fähigkeit ab und tritt dieser Annahme bei (§§ 72 und 135).

Ich habe die Lösung in dem Apparate Fig. 3 der Tafel der Elektrolyse unterworfen und die Flüssigkeit an der Kathode, welche in der Glocke enthalten war, für die Bestimmung benutzt. Im Voltameter fanden sich 0,4256 g Ag, an dem Platinkreuz 0,1122 g Sn, welches in schönen Octaëdern krystallisirt war. Dem reducirten Silber entsprechen als halbes Aequivalent Zinn (Sn = 58): 0,1147 g. Die kleine Differenz von 0,002 g rührt davon, dass einige Bläschen Wasserstoff an der Kathode aufgetreten waren. In der Flüssigkeit wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, das zweifache Schwefelzinn mit Wasser, welches etwas essigsaures Ammoniak enthielt, so lange ausgewaschen, als noch salpetersaures Silberoxyd sich trübte, und in bekannter Weise als SnO_2 gewogen. In dem Filtrat blieb der überschüssige Schwefelwasserstoff durch schwefelsaures Eisenoxyd zu entfernen und Chlor in Verbindung mit Silber zu fällen.

1) *Pogg.* Ann. Bd. 65, S. 465.

Zinnchlorid.

Reducirtes Sn	Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		
	wog	gab	
0,1122	11,6748	1,6615 ClAg	0,3252 $\ddot{S}n$

[**398**] Um die Kathode fanden sich nach der Tabelle, als die Elektrolyse beendigt war, 0,41076 g Cl und 0,25489 g Sn in der Lösung. Die gesammte Metallmenge beträgt daher 0,25489 + 0,1122 = 0,36709 g.

Im Zinnchlorid ist aber mit jener Chlormenge verbunden ein halbes Aequivalent oder 0,33555 g Sn, und wenn wir die Zusammensetzung vor der Elektrolyse der Rechnung zu Grunde legen: 0,34186 g Sn. Es findet sich daher blos ein Ueberschuss von 0,03154 g oder 0,02523 g Sn, während derselbe ein halbes Aequivalent des reducirten Silbers oder 0,11417 g betragen müsste, wenn der Strom $Cl\frac{Sn}{2}$ zerlegt hätte. Die Annahme *Becquerel*'s und *Magnus*' befindet sich daher nicht in Uebereinstimmung mit den Resultaten der quantitativen Analyse.

Die Erscheinungen, welche während der Elektrolyse beobachtet werden, können aber auch dadurch bedingt sein, dass Chlorwasserstoff den Elektrolyten abgiebt und der Wasserstoff, welcher an der Kathode vom Strome abgeschieden wird, daselbst ein halbes Aequivalent Zinn aus dem gelösten Oxyde reducirt. Sehen wir, wie die gefundenen Zahlen dieser Hypothese entsprechen.

Die unveränderte Lösung ist folgendermaassen zusammengesetzt:

13,0779	g
0,5129	g SnO_2
12,5650	
0,49661	g ClH
12,0684	g Lösungswasser.

§ 36. Bromwasser-

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. BrH	
[illegible]7536	1,8655 BrAg	8,6519	0,6963

[399] Nach der Elektrolyse finden sich um die Kathode in:

11,7870 g (Summe v. 11,6748 g und 0,1122 g Sn)
0,00394 g H (äquivalent mit 0,4256 g Ag)
———
11,7831
0,3252 g SnO_2
———
11,4579
0,14315 g SnO_2 (entsprech. den reducirten 0,1122 g Sn)
———
11,3147
0,42232 g ClH
———
10,8924 g Lösungswasser.

Summa: 0,46835 g (0,3252 g SnO_2 + 0,14315 g SnO_2)

Diese Gewichtsmenge Lösungswasser führte aber vor der Elektrolyse: 0,46292 g SnO_2 und 0,43595 g Cl, während sie nach derselben 0,46835 g SnO_2 und 0,41076 g Cl enthielt. Das Zinnoxyd blieb daher unverändert, da die kleine Zunahme von 0,0054 g innerhalb der Fehlergrenzen dieser Analyse liegt. Das Chlor erlitt dagegen eine Wegführung von 0,02519 g, während 0,13976 g reducirt wurden. Dieselbe beträgt daher $\frac{2519}{13976} = 0,180$ für unsere Lösung von 1 Th. ClH in 24,3 Th. Wasser und stimmt vollständig mit den Zahlen überein, welche die Tabelle des vorigen Paragraphen für die Ueberführungen der Salzsäure enthält.

Es wird daher wirklich Zinnchlorid von Wasser in Salzsäure und Zinnsäure zersetzt, und Salzsäure leitete den Strom, der unsere Lösung durchfloss.

stoff (BrH).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	H	Br
9,6988	2,5288 BrAg	0,822	0,178

[400] § 37. Jodwasser-

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. JH	
9,0073	2,8397 JAg	4,824	0,702
68,381	1,0594 »	117,51	0,3673

§ 38. Schwefelsäure-

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. SO_3HO	
I	9,3632	14,294 $\dddot{S}\dot{B}a$	0,5574	1,6853
II	11,2022	10,9233 »	1,4383	2,2546
III	7,2471	2,6859 »	5,415	1,2963
IV	22,2601	2,1728 »	23,358	0,9179
V	56,604	1,3599 »	97,96	0,6143
VI	117,178	1,7155 »	161,4	0,3964

Für die vier verdünnten Lösungen der Schwefelsäure wurde der gewöhnliche Apparat (§ 9) mit der Anode von Cadmium benutzt.

Die beiden concentrirten Lösungen I und II mussten im Apparate Fig. 4 der Tafel untersucht werden, der schon in meiner Rechtfertigung S. 37 vorkommt, und dessen unterer Theil mit der Anode hier blos eine kleine Veränderung erfahren hat, wodurch die Herstellung wesentlich erleichtert ist.

Die schwefelsauren Salze sind nämlich in den concentrirteren Auflösungen des Hydrates sehr schwer löslich, legen sich auf das Metall fest an und unterbrechen den Strom. Deshalb war, statt Cadmium, Platin zur Anode genommen, und dieselbe so aufgestellt, dass der Sauerstoff entweichen konnte. Die

stoff (JH). [401]

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	H	J
13,5887	4,5408 JAg	0,799	0,201
88,489	1,5755 »	0,742	0,258

hydrat $(SO_3 + HO = (SO_3 + O)H)$.

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	H	$(SO_3 + O)$
19,108	29,6446 $\dddot{S}\dot{B}a$	0,600	0,400
15,4186	15,6303 »	0,712	0,288
Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd			
wog	gab		
9,7858	3,8364 »	0,826	0,174
58,159	5,846 »	0,823	0,177
172,412	4,2809 »	0,788	0,212
174,432	2,641 »	0,794	0,206

Berechnung der analytischen Resultate geschah unter der Annahme, dass $(SO_3 + O)$ und H die beiden Ionen abgeben.

§ 39. Jodsäurehydrat.

Die wässerige Lösung der Jodsäure giebt, zwischen Platinelektroden dem Strome unterworfen, an der Anode Sauerstoff und an der Kathode, je nach der Stromdichtigkeit und Concentration, Jod allein, oder Jod und Wasserstoff. Ist die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt und der Strom nicht sehr stark, so erhält man blos Jod, welches alsdann $\frac{1}{5}$ des Aequivalentes vom Sauerstoff oder vom reducirten Silber des Voltameters beträgt.

[402] Diese Verhältnisse können in zwiefacher Weise erklärt werden: Entweder gab die wasserfreie Jodsäure ($J\frac{1}{5}O$) den Elektrolyten ab und spaltete sich in O und $\frac{1}{5}J$, oder Jodsäurehydrat leitete den Strom und wurde in $JO_5 + O$ und H von demselben zersetzt. Im letzten Falle ist Jod ein secundäres Product, welches der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff aus der Jodsäure an der Kathode reducirte. *Magnus* erklärt sich (§§ 73, 79, 122) für die erste Auffassung, weil er dem Wasserstoff im status nascens die reducirende Fähigkeit abspricht, die wir aber bereits bei Zinnchlorid nachgewiesen haben.

Die Ueberführungen lassen keinen Zweifel, für welche Deutung wir uns entscheiden. Ist nämlich Jod das Kation, [403] so

Jodsäurehydrat

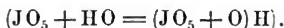
Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. (JO_6H)	
7,5122	0,8467 $\ddot{\ddot{J}}\dot{A}g$	13,32	0,2304

In dem Gläschen *A* verbindet sich die austretende Salpetersäure und der Sauerstoff mit dem Silber zu salpetersaurem Silberoxyd, welches später von der zutretenden Jodsäure zersetzt wird. Die Analyse bestimmte die Jodsäure als $JO_5 AgO$, welches bei 110° C. getrocknet und gewogen wurde.

Bei der Berechnung haben wir zunächst von dem Gewichte der Lösungen in *A* und *B* (25,0182 g) das Gewicht der Lösung von salpetersaurem Natron (11,7975 g) abzuziehen. Wir behalten dann 13,2207 g Flüssigkeit, welche 1,5476 g $\ddot{\ddot{J}}\dot{A}g$ lieferte, während 7,5122 g der ursprünglichen Lösung nur 0,8467 g $\ddot{\ddot{J}}\dot{A}g$ gab. Die Jodsäure ist daher durch die Elektrolyse an der Anode vermehrt worden, und $J\frac{1}{5}O$ kann als Elektrolyt nicht gedient haben. Nehmen wir $JO_5 + HO$ als solchen an, so gewinnen wir durch die hinreichend bekannte Rechnung die Ueberführungszahlen, welche die Tabelle enthält.

wandert es zur Kathode, und die Lösung um die Anode muss nach der Elektrolyse ärmer an Jod, als vor derselben sein. Dagegen wird sie reicher erscheinen, wenn Jod zum Anion ($JO_5 + O$) gehört.

Zur Elektrolyse unserer Lösung lässt sich der Apparat § 9 nicht anwenden, weil die schweren Metalle mit der Jodsäure unlösliche Salze bilden. Ich habe auch die Vorrichtung Fig. 4 vermieden, weil der frei werdende Sauerstoff möglicherweise Ueberjodsäure erzeugen kann. Demnach blieb blos der Apparat Fig. 1 übrig. Das Gläschen (*A*) erhielt eine Silberplatte als Anode und wurde mit einer dichteren Lösung von salpetersaurem Natron gefüllt.


$(JO_5 + HO = (JO_5 + O)H)$.

Lösung von $\dddot{N}Na$ Gewicht in A	Lösungen in *A* u. *B* n. d. El. mit Ausschluss des Ag		Ueberführungen	
	wogen	gaben	H	$JO_5 + O$
11,7975	25,0182	1,5476 $\dddot{J}Ag$	0,898	0,102

§ 40.

Die Sauerstoffsalze, deren Elektrolyse bis jetzt besprochen wurde, enthalten sämmtlich auf ein oder mehrere Aequivalente Säure blos ein Aequivalent Metall, oder basischen Wasserstoff, oder deren Stelle vertretendes Radical. Wir wenden uns zu solchen, in denen zwei und drei Aequivalente angenommen werden müssen, und wählen zu Repräsentanten die phosphorsauren Salze, deren mehrbasische Constitution nicht bezweifelt werden kann.

Das Interesse knüpft sich hier vorwiegend an die Art der Spaltung, welche diese Elektrolyte vom Strome erfahren; [**404**] die Feststellung derselben wird Hauptaufgabe der Untersuchung und die Bestimmung der Ueberführung tritt dagegen [**405**] zurück. Ich beschränkte mich deshalb gewöhnlich auf eine einzige Lösung der benutzten Salze.

Pyrophosphorsaures Natron

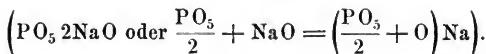
Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von $\ddot{\dot{N}}\dot{N}a$		
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in *A*
14,0027	0,8653 $\ddot{\dot{P}}2\dot{A}g$ 0,484 $\ddot{\dot{N}}\dot{N}a$	35,64	8,9774	0,7008 $\ddot{\dot{N}}\dot{N}a$	10,6838

Da die Pyrophosphorsäure mit den schweren Metallen unlösliche Salze bildet, so wurde der Apparat Fig. 1 der Tafel benutzt. Das Gläschen *A* erhielt eine Anode von Silber und wurde mit einer specifisch schwereren Lösung von salpetersaurem Natron gefällt. Während der Elektrolyse verbindet sich das Silber mit der austretenden $(NO_5 + O)$ und wird später erst von der zutretenden Pyrophosphorsäure wieder gefällt. An der Platin-Kathode befand sich eine verdünntere Lösung des pyrophosphorsauren Natrons und hier erschien Wasserstoff und freies Natron. Die Pyrophosphorsäure wurde durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Ueberschuss von letzterem durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Natron als $NO_5 + NaO$ gewogen.

Die gefundenen Zahlen der Tabelle ergeben folgende Zusammensetzungen. Die unveränderte Lösung enthält in:

$$\begin{array}{ll} 14{,}0027 & g \\ 0{,}20263 & g\ PO_5 \\ \hline 13{,}8001 & \\ 0{,}1765 & g\ NaO \\ \hline 13{,}6236 & g\ \text{Wasser.} \end{array}$$

Die Lösungen in *A* und *B* wogen nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Silbers, welches die Anode verloren hatte, 22,1133 g. Hiervon haben wir abzuziehen das Gewicht der benutzten Lösung von salpetersaurem Natron (10,6838 g) und es bleiben



$$\left(PO_5\,2NaO \text{ oder } \frac{PO_5}{2} + NaO = \left(\frac{PO_5}{2} + O\right)Na\right).$$

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* u. *B* n. d. El. mit Ausschluss des Ag		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	$\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$
0,4325	22,1133	1,0949 $\ddot{P}\,2\dot{A}g$ 1,1084 $\ddot{N}\dot{N}a$	0,355	0,645

11,4295 g mit:
0,25639 g PO_5
11,1731
0,1001 g NaO
11,0730
0,0320 g O (äquivalent mit 0,4325 g Ag)
11,0410 g Wasser.

Die 0,1001 g Natron sind in unserem Salze verbunden mit 0,11463 g PO_5 oder 0,11492 g PO_5, je nachdem die Aequivalente oder die Zusammensetzung der unveränderten Lösung der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Es findet sich daher nach der Elektrolyse auf Seite der Anode ein Ueberschuss von 0,14176 g oder 0,14147 g PO_5, welcher gerade ein halbes Aequivalent vom reducirten Silber beträgt; denn 0,4325 g Ag sind äquivalent mit 0,28407 g PO_5 = 2.0,14203 g. Das Salz spaltet sich daher in Na und $\frac{PO_5}{2} + O$.

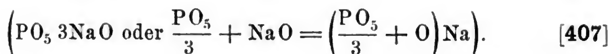
[406] § 41. Basisch phosphorsaures Natron

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von Cl Na		
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in *A*
I	10,0082	0,2514 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,2\dot{Mg}$ 0,4714 $\dddot{S}\,\dot{Na}$	26,30	9,3432	0,8421 Cl Na	10,259
II	7,6487	0,2699 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,2\dot{Mg}$ 0,53698 $\dddot{S}\,\dot{Na}$	18,74	7,6858	0,7467 »	11,0482

Das basisch phosphorsaure Natron wurde bereitet, indem wasserfreies pyrophosphorsaures Natron (PO_5 2NaO) und kohlensaures Natron (CO_2 NaO) in dem Gewichtsverhältniss, welches ihre Formeln darstellen, sorgfältig gemengt und im Platintiegel einer starken Glühhitze unterworfen wurden. Bekanntlich wird dadurch die Kohlensäure ausgetrieben. Der Rückstand brauste nicht, als etwas davon mit Säure übergossen wurde, und krystallisirte, nachdem er ungefähr in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst war, beim Erkalten grösstentheils heraus. Diese Krystalle wurden zur Elektrolyse benutzt, zu welcher der Apparat Fig. 1 allein brauchbar ist.

Das Gläschen (*A*) mit der Anode von amalgamirtem Cadmium erhielt eine specifisch schwerere Lösung von ClNa, und das Gefäss *E*, mit der Kathode von Platin, eine verdünntere Lösung des phosphorsauren Natrons. In der Analyse wurde die Phosphorsäure, nachdem das Cadmium durch Schwefelwasserstoff entfernt war, in gewöhnlicher Weise durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak gefällt und als PO_5 2MgO gewogen. Das Filtrat dampfte ich ein und wog den schwach geglühten Rückstand, der aus $\dddot{S}\dot{Na}$ und dem überschüssigen $\dddot{S}\dot{Mg}$ bestand. Indem dann die Magnesia desselben als PO_5 2MgO bestimmt wurde, fand sich durch Rechnung der Gehalt an $\dddot{S}\dot{Na}$, der in die Tabelle aufgenommen ist.

Bei der Berechnung haben wir zuerst von dem Gewichte 22,0265 g, welches die Lösungen in *A* und *B* ohne das Cadmium von der Anode nach der Elektrolyse besassen, das Gewicht der Kochsalzlösung (10,259 g) abzuziehen und behalten:



$\left(PO_5\, 3NaO \text{ oder } \frac{PO_5}{3} + NaO = \left(\frac{PO_5}{3} + O\right)Na\right).$ [407]

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* und *B* nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd	
	wogen	gaben
0,4481	22,0265	0,3713 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,2\dot{Mg}$ 1,5626 $\dddot{S}\,\dot{Na}$
0,5803	23,2965	0,5326 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,2\dot{Mg}$ 1,9620 $\dddot{S}\,\dot{Na}$

11,7675 g mit
0,2375 g PO_5
11,5300
0,19229 g NaO
11,3377
0,0332 g O (äquival. mit Ag d. Voltameters)
11,3045 g Wasser.

Das gefundene Natron ist in dem benutzten Salze mit $\frac{1}{3}PO_5$ oder 0,1468 g PO_5 verbunden. Daher bleibt als Ueberschuss der Phosphorsäure 0,2375 — 0,1468 = 0,0907 g. Dem reducirten Silber 0,4481 g ist aber äquivalent 0,29431 g PO_5 = 3 . 0,0981 g. Es findet sich daher weniger Phosphorsäure als ein Drittel des Aequivalentes ausgeschieden. Die Uebereinstimmung wird noch weniger befriedigend, wenn wir, was richtiger ist, die Zusammensetzung der unveränderten Lösung, wie sie die Analyse gefunden, zu Grunde legen. Darnach waren die 0,19229 g $\dot{Na}$ verbunden mit 0,15024 g PO_5 und es bleibt als Ueberschuss blos 0,08726 g ausgeschiedene PO_5.

Die quantitative Analyse, welche ich einschlagen musste, gestattet zwar keine grosse Genauigkeit; allein ich kann die [408] beträchtliche Differenz nicht diesem Umstand allein zuschreiben, sondern glaube, dass unsere Verbindung theilweise zersetzt in der Lösung enthalten ist, und dass ein Theil des Stromes von dem gutleitenden kaustischen Natron fortgepflanzt wird.[8]) Die zweite Elektrolyse, welche ich deshalb mit einer anderen Lösung vornahm, lieferte ebenfalls die ausgeschiedene Phosphorsäure zu gering, nämlich statt 0,12705 g [409] blos 0,12088 g oder

0,10921 g, je nachdem die Aequivalente oder die Zusammensetzung vor der Elektrolyse für die Berechnung benutzt werden.

Dennoch werden wir schliessen dürfen, dass die unzersetzte

§ 42. **Metaphosphorsaures Natron**

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
8,685	0,8233 $\overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}$ 2 $\dot{Mg}$ 0,51185 $\dddot{S}$ $\dot{Na}$	10,58	0,5153

Als einbasisch phosphorsaures Salz benutzte ich das krystallinische metaphosphorsaure Natron. Dasselbe lässt sich sehr leicht erhalten, indem man das glasige nur kurze Zeit über der Lampe bei einer Temperatur, bei welcher es eben an den Wänden des Tiegels zu fliessen beginnt, erhält. Es geht alsdann rasch aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen über und erhärtet wieder vollständig. Es verhält sich daher wie das amorphe Selen bei der Siedhitze des Wassers. Ohne Zweifel findet auch eine Wärmeentwickelung statt, die ich jedoch nicht nachweisen konnte, weil die Temperatur, bei welcher der Uebergang erst eintritt, schon oberhalb der Grenzen unserer Quecksilberthermometer liegt. Man hat bis jetzt geglaubt, das glasige Salz müsse äusserst langsam erkalten, um krystallinisch zu werden.

Das amorphe metaphosphorsaure Natron war aus reinem mikrokosmischem Salze in gewöhnlicher Weise erhalten. Es liess sich zur Elektrolyse nicht benutzen, weil eigenthümliche Lösungsverhältnisse sich zeigten, welche sehr störend wurden, und auf welche ich bei einer anderen Gelegenheit einzugehen gedenke.

Die Auflösung des krystallinisch metaphosphorsauren Natron liess sich in dem Apparate (§ 9) der Elektrolyse unterwerfen, da das phosphorsaure Cadmiumoxyd, welches hier entsteht, löslich ist. Für die Kathode, an welcher Wasserstoff und freies Natron auftreten, wurde die Lösung stärker verdünnt.

Bei der Analyse wurde das Cadmium durch Schwefelwasserstoff entfernt, und sodann die Lösung in der Platinschale

Verbindung $\frac{PO_5}{3}NaO$ durch den Strom in $\left(\frac{PO_5}{3} + O\right)$ und Na gespaltet wird.

$(PO_5 + NaO = (PO_5 + O)Na)$ (krystallin).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	Na	$(PO_5 + O)$
12,6413	1,4848 $\ddot{P}\,2Mg$ 0,5993 $\dddot{S}\,\dot{N}a$	0,427	0,573

eingedampft; der Rückstand wurde mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und einige Zeit der Hitze des Wasserbades ausgesetzt. Nachdem so die gewöhnliche Phosphorsäure entstanden war, konnte die quantitative Bestimmung der beiden Bestandtheile, wie im vorigen Paragraphen, ausgeführt werden.

Bei allen Analysen, in welchen ich die Phosphorsäure als $PO_5\,2MgO$ bestimmt habe, erhielt ich den Gehalt an PO_5 nicht unbeträchtlich höher und den an Na niedriger, als die Formel der benutzten Salze, für deren Reinheit ich alle Sorgfalt angewendet, verlangt. Ich vermuthe deshalb, dass der Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak [410] fixes Alkali einschliesst, konnte jedoch die Sache bis jetzt nicht genauer untersuchen.

Die unveränderte Lösung enthielt in:

8,6850 g
0,5266 g PO_5
8,1584
0,2235 g NaO
7,9349 g Wasser.

Nach den Aequivalenten (P = 31, Na = 23) entspricht dem gefundenen $\dot{N}a$ blos 0,5119 g PO_5.

Die Lösung um die Anode, ohne das Cadmium, führte in:

12,6412 g
0,94975 g PO_5
———
11,6915
0,26166 g NaO
———
11,4298
0,0381 g O
———
11,3917 g Wasser.

Die 0,26166 g NaO waren vor der Elektrolyse verbunden mit 0,61651 g PO_5; daher beträgt der Ueberschuss an PO_5, welchen der Strom ausgeschieden, 0,94975 — 0,61651 = 0,33324 g oder ein Aequivalent. Denn dem reducirten Silber 0,5153 g entspricht 0,33845 g PO_5. Das Salz spaltete sich in (PO_5 + O) und Na.

§ 43.

Wenngleich die Spaltungen der drei benutzten phosphorsauren Salze aus dem Verhalten der anderen Sauerstoffsalze sich vorhersehen liessen, so schien es mir nichtsdestoweniger nöthig, die Thatsache festzustellen, dass hier Bruchtheile eines Atoms PO_5 mit einem ganzen Atom O wandern. Auffallender und unerwarteter sind die Zersetzungen derjenigen phosphorsauren Salze, in welchen die Theorie zwei verschiedene basische Oxyde annimmt. Ich schicke denselben, um das richtige Verständniss einzuleiten, das Verhalten der Doppelsalze voraus, deren Spaltungen bei der Elektrolyse so gut wie unbekannt geblieben sind.

[**411**] In den Verbindungen, welche bis jetzt vorliegen, übernehmen die Metalle die Rolle des Kations und wandern zum negativen Pole. Dies ist jedoch nicht stets der Fall.

Bei allen sogenannten Doppelsalzen, welche unzersetzt gelöst werden konnten, bildeten die schweren Metalle einen Theil des Anions und wurden zur Anode übergeführt. Meine Aufmerksamkeit richtete sich auf diese Classe von Elektrolyten durch die auffallenden Ueberführungsverhältnisse, welche mir früh bei den Haloidsalzen des Cadmiums und Zinks entgegentraten und weiter unten besprochen werden. Die Erwartung, hier den Schlüssel zur Deutung zu finden, veranlasste die nähere Untersuchung und hat, wie ich glaube, mich nicht getäuscht.

[513] § 44.

Von allen Doppelsalzen nähert sich bekanntlich ein Theil der Verbindungen, welche die Cyanmetalle unter einander eingehen, in dem chemischen Charakter am meisten den Sauerstoffsalzen. *Porret* und *Gay-Lussac* betrachteten zuerst die am längsten dargestellten Repräsentanten dieser Classe, die Doppelcyanüre des Eisens, als einfache Salze, in denen die Cyanverbindungen des Eisens nebst dem Cyan des anderen Metalles das elektronegative Radical constituiren. Ersterer hat auch bereits das gelbe Blutlaugensalz dem Strome unterworfen und die Ueberführung des Eisens zur Anode richtig beobachtet. *Smee* und *Daniell* constatirten ebenfalls die Bildung von rothem Blutlaugensalz an der Anode von Platin und letzterer*) deutet den Vorgang der Zersetzung im Allgemeinen ganz richtig. Werden nämlich die Pole von Platin genommen, so erscheinen an der Kathode Wasserstoff und freies Kali, an der Anode bildet sich, so lange genügender Vorrath an unzersetztem Salze sich daselbst findet, blos rothes Blutlaugensalz. Tritt dagegen Mangel an dem gelben Salze ein, was durch stärkere Verdünnung oder Vermehrung der Stromdichtigkeit erfolgt, so entwickelt sich neben der Bildung des rothen Salzes Sauerstoff, die Lösung wird sauer, und etwas Berlinerblau setzt sich ab.

[514] Quantitative Bestimmungen sind von meinen Vorgängern gar nicht versucht worden, da in ihren Apparaten dieselben unmöglich waren. Der Bildung des rothen Blutlaugensalzes geht stets eine Verringerung der Dichtigkeit für die Flüssigkeit an der Anode parallel, welche man deutlich an dem Aufsteigen der dunkler gefärbten Streifen von dem Platinbleche bemerkt. Daher benutzte ich diese Seite des Elektrolyten [515] zur Untersuchung und wählte für dieselbe den Apparat Fig. 3. Das Platinkreuz (*a*) in der Glocke *C* bildete den positiven Pol und das Gefäss *D*, mit einer Platinplatte als Kathode, nahm eine spec. leichtere Lösung desselben Salzes auf. Der Strom wurde unterbrochen, als an der Anode die Gasentwickelung ihren Anfang nahm.

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 64, S. 31.

Kaliumeisencyanür $\left(CyFe + 2CyK\right.$ oder

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
13,7207	2,0505 $\dddot{S}\dot{K}$ 0,4769 $\dddot{Fe}$	5,30	0,5625

Die quantitative Analyse konnte nur zwei Bestandtheile K und Fe des Salzes berücksichtigen, da wir zur Bestimmung des Cyans ausser der Verbrennung mit Kupferoxyd keine Methode besitzen. Es wurde die Lösung in einer Platinschale eingedampft, und der trockene Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und zuletzt geglüht. Diese Operation lässt sich bei gehöriger Vorsicht trotz der Gasentwickelung ohne Verlust ausführen und macht unsere Analyse zu einer genauen und bequemen. Nachdem die erhaltenen schwefelsauren Salze mit Hülfe von etwas Salzsäure in Wasser wieder gelöst waren, wurde das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft, und Kali als $\dddot{S}\dot{K}$ gewogen. Nach der Elektrolyse gab die Lösung an der Anode 3,2445 g $\dddot{S}\dot{K}$ und 0,8586 g $\dddot{Fe}$, enthielt daher 1,4585 g K und 0,60096 g Fe. In dem gelben Blutlaugensalz ist aber diese Quantität K verbunden mit 0,5209 g Fe, und wenn die Zusammensetzung der Lösung vor der Elektrolyse zu Grunde gelegt wird, mit 0,5281 g Fe. Es stellt sich daher ein Ueberschuss von Eisen an der Anode heraus im Betrage von $0{,}60096 - 0{,}5281 = 0{,}07286$ g. Dem reducirten Silber 0,5625 g sind aber äquivalent $0{,}1457 \text{ g Fe} = 2 \cdot 0{,}7285$ g. Der Ueberschuss ist daher ein halbes Aequivalent, mit anderen Worten, der Strom spaltete unser Salz in K und $Cy + \frac{Fe\,Cy}{2}$. Das Anion $Cy + \frac{Fe\,Cy}{2}$ wurde an der Anode von Platin nicht frei, sondern verband sich mit 3 Aequivalenten des gelben Blutlaugensalzes: $3 \cdot \left(\frac{Fe\,Cy}{2} + CyK\right)$ und erzeugte 3 Aequivalente rothes: $3(Cy\tfrac{2}{3}Fe + CyK)$. Genügt der Vorrath an gelbem Salze hierzu nicht mehr, so zerlegt das Ferrocyan das Wasser, bildet Ferrocyanwasserstoffsäure und macht Sauerstoff frei.

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{Cy\,Fe} + \mathrm{Cy\,K} = \left(\left(\frac{\mathrm{Cy\,Fe}}{2} + \mathrm{Cy}\right)\cdot \mathrm{K}\right).$$

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	$\cdot$K	$\frac{\mathrm{Cy\,Fe}}{2} + \mathrm{Cy}$
23,3087	3,2445 $\ddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{K}}$ 0,8586 $\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$	0,518	0,482

Letzterer zersetzt theilweise die Säure, und erzeugt das Berlinerblau.

Die Zusammensetzung unserer beiden Lösungen stellt sich aus obigen Zahlen folgendermaassen heraus. Vor der Elektrolyse enthielten

13,7207 g:
1,5341 g CyK
12,1866
[516] 0,6438 g FeCy
11,5428 g Wasser.

Nach der Elektrolyse waren in

23,3087 g:
2,4282 g CyK oder 1,4585 g K
20,8805
1,1591 g CyFe
19,7214
0,1353 g Cy
19,5861 g Wasser.

Diese Wassermenge enthielt vor der Elektrolyse 1,5641 g K. Daher beträgt die Wegführung des Kaliums: 1,5641 — 1,4585 = 0,1056 g, wenn 0,20398 g K (äquivalent mit 0,5625 g Ag) reducirt werden, oder $\frac{10560}{20398} = 0{,}518$. Die Zuführung des Anions $\left(\frac{\mathrm{Fe\,Cy}}{2} + \mathrm{Cy}\right)$ ist 0,482.

Das gewonnene Resultat liess für mich keinen Zweifel übrig in Betreff der Spaltungen der übrigen Doppelcyanüre, in welchen das schwere Metall die chemischen Reactionen, die es in den gewöhnlichen Verbindungen zeigt, eingebüsst [517] hat. Ich

bin überzeugt, dass das rothe Blutlaugensalz Cy$\frac{3}{2}$Fe + CyK oder Cyfe + CyK sich zersetzt in (Cyfe + Cy) und K. Ganz analog werden sich die ähnlichen Doppelcyanüre des Platin, Kobalt u. a. Metalle gegen den Strom verhalten.

§ 45.

Ich wandte mich deshalb zu denjenigen Doppelcyanüren, in welchen die schweren Metalle das Verhalten gegen die Reagentien der analytischen Chemie mehr oder weniger beibehal-

Cyansilberkalium

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
15,6756	1,2976 ClAg 0,6730 ClK	7,706	0,5462

Der Strom wurde unterbrochen, als Wasserstoff an der Kathode sich zu entwickeln begann. Das hier reducirte Silber wog deshalb etwas weniger, wie dasjenige des Voltameters, welches in die Tabelle aufgenommen ist, nämlich 0,5418 g.

Mit der Quantität Kalium, welche in 1,1613 g ClK enthalten ist, und welche in der Flüssigkeit um die Kathode nach der Elektrolyse gefunden wurde, ist in unserem Salze ursprünglich ein Aequivalent Ag d. i. 1,6805 g vereinigt, oder wenn wir die Zusammensetzung vor der Elektrolyse zu Grunde legen: 1,68554 g Ag. Die Lösung enthält aber blos noch 0,59953 g Ag, welches mit dem an der Kathode reducirten Silber 1,14133 g Ag ausmacht. Es fehlt daher 1,68554 — 1,14133 = 0,54421 g Ag oder gerade so viel [**518**] Silber, als im Voltameter ausgeschieden wurde; mit anderen Worten, vom Kaliummetall erscheint nach der Elektrolyse an der Kathode gerade ein Aequivalent mehr, wie vom Silber; unser Salz hat also zu Ionen K und (CyAg + Cy). Das Kation K zersetzt an der Kathode das dort befindliche Salz und scheidet Ag aus, während (CyAg + Cy) zur Anode wandert und dort in CyAg und freies Cyan zerfällt. Das Silber, welches bei der galvanischen Versilberung aus unserem

ten, und wählte als Beispiel das Kaliumsilbercyanid, ein Salz, welches bei der galvanischen Versilberung so häufig dem Strome unterworfen wird.

Der Ausscheidung des Silbers, welches sich dicht an die Kathode anlegt, geht eine starke Verdünnung der Flüssigkeit parallel und gestattete wieder die Benutzung des Apparats Fig. 3. Die Glocke (*C*) gab jetzt die negative Seite bei der Elektrolyse ab, und das Gefäss *D* nahm eine specifisch leichtere Lösung von Cyankalium nebst der Anode von Silber auf. Die quantitative Analyse bestimmte das Silber als Cl Ag, das Kalium als Cl K.

(Cy Ag + Cy K = (Cy Ag + Cy) K).

Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	K	(Cy Ag + Cy)
21,0597	0,7964 Cl Ag 1,1613 Cl K	0,594	0,406

Salze gewonnen wird, ist demnach ein secundäres Product. Ist die Flüssigkeit an der Kathode arm an Salz geworden, so zerlegt das Kalium das Wasser und giebt Wasserstoff und kaustisches Kali. In den Salzen, welche wir in der ersten Mittheilung untersuchten, wird das Silber direct vom Strome ausgeschieden und bildet krystallinische Dendriten, die von der Kathode rasch in die Lösung hinein wachsen. Hier, wo das Metall auf gewöhnlichem chemischen Wege durch Kalium reducirt wird, scheidet es sich cohärent und gleichförmig ab und bedingt dadurch die wichtige technische Anwendung unseres Salzes. Man hat längst bemerkt, dass auf Platin, welches als Anode in der Lösung des Cyansilberkaliums dient, Cyansilber sich niederschlägt und den Strom bald unterbricht; diese Thatsache hätte auf die richtige Spaltung des Salzes leiten müssen, wären nicht die Chemiker durch die herrschende Verwandtschaftslehre von vorn herein gegen dieselbe eingenommen gewesen.

Für unsere Lösungen berechnen wir aus den Zahlen der Tabelle folgende Zusammensetzungen. Vor der Elektrolyse enthielten

15,6756 g:
0,58742 g CyK
15,0882
1,2118 g CyAg
13,8764 g Wasser.

[519] Nach der Elektrolyse finden sich um die Kathode

21,6015 g mit:
0,60941 g K { 0,19807 g K (äquival. mit 0,5462 g Ag)
21,4034
0,68417 g CyK }
20,7193
1,41583 g CyAg
19,3034 g Wasser

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,49129 g K. Daher beträgt die Zuführung des K: 0,60941 — 0,49129 $= 0{,}11812$ g oder $\frac{11812}{19807} = 0{,}596$. Die Wegführung des Anions (CyAg + Cy) ist daher 0,404.

Obschon meine Untersuchung sich auf das Cyansilberkalium

[520] **Natriumplatinchlorid**

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	10,915	0,9804 Cl Na 1,6377 Pt	1,8753	0,6099
II	11,323	0,2068 Cl Na 0,3466 Pt	13,106	0,4467

In der concentrirten Lösung scheidet sich wenig Platin auf der Kathode ab, weil Platinchlorür entsteht. Da die Flüssigkeit sich sehr stark daselbst verdünnt, so konnte wieder der Apparat Fig. 3 angewendet werden; die Glocke (*C*) nahm die negative Seite des Elektrolyten auf, und das Gefäss *D* erhielt eine specifisch leichtere Lösung von ClZn nebst einer Anode von amalgamirtem Zink. Die Analyse berücksichtigte nur Natrium und Platin und zwar in folgender Weise. Die

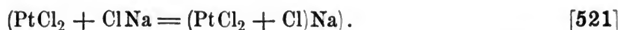
beschränkte, so halte ich mich doch berechtigt, dasselbe Verhalten bei sämmtlichen Verbindungen der Cyanalkalimetalle zu statuiren, dort die analoge Spaltung in K, Na, NH_4, Ba, Sr etc. und in den übrig bleibenden Rest von Bestandtheilen anzunehmen. Der Beweis wird auf demselben Wege und meist in dem nämlichen Apparate sich führen lassen.

§ 46.

Die Doppelverbindungen der einfachen Salzbildner (Cl, Br, J) sind bekanntlich weit weniger stabil und zersetzen sich mit wenigen Ausnahmen in die einfachen Haloïdsalze, wenn sie mit Wasser zusammenkommen. Bei manchen lässt sich dieses schon unmittelbar erkennen, wie bei den Verbindungen, welche Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Chlormagnesium, Chlorsilber u. a. mit den Chloralkalimetallen eingehen; eine kleine Quantität Wasser zieht nämlich das leichtlösliche der beiden Salze aus und lässt das schwerlösliche zurück. Bei anderen, wo dies nicht beobachtet wird, ergiebt es die Elektrolyse, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Als Doppelsalz, welches unzersetzt in die Lösung übergeht, bewährte sich

$$(PtCl_2 + ClNa = (PtCl_2 + Cl)Na). \qquad [521]$$



Bestand an der Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	Na	$(PtCl_2 + Cl)$
14,0693	1,461 ClNa 1,8896 Pt	0,438	0,562
22,0635	0,5263 ClNa 0,481 Pt	0,481	0,519

Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in einem Porcellantiegel bis zur beginnenden Glühhitze erwärmt, während Wasserstoffgas einströmte. Dadurch erhielt man ClNa und Pt, welche gewogen wurden. Dann wurde ClNa ausgezogen, die Lösung desselben wieder in einer Platinschale eingedampft, und so ClNa dem Gewichte nach bestimmt. Die Lösung um die Kathode enthielt nach der Elektrolyse 1,461 g ClNa und 1,8746 g Pt. Zu dieser Quantität Platin kommen noch hinzu

0,015 g, welche reducirt waren, und machen 1,8896 g Pt, welche Zahl in die Tabelle aufgenommen ist. Das gegebene Salz enthält aber neben jener Menge von ClNa ein Aequivalent Platin, welches, wenn Pt = 98,7 gesetzt wird, 2,46494 g Pt ausmacht. Wird die Zusammensetzung vor der Elektrolyse, wie sie gefunden wurde, zu Grunde gelegt, so waren 2,4405 g Pt mit 1,461 g ClNa vereinigt. Es fehlen daher im ersten Falle 2,46494 — 1,8896 = 0,5753 und im zweiten 2,4405 — 1,8896 = 0,5509 g Pt oder annähernd ein Aequivalent, indem dem reducirten Silber 0,6099 g des Voltameters 0,55686 g Pt entspricht. Vom Natrium findet sich ein Aequivalent nach der Elektrolyse an der Kathode im Ueberschusse, welches das Platinchlorid auf Chlorür reducirte, und 0,015 g Pt ausschied. ($PtCl_2$ + Cl) wandert daher zur Anode und zerfällt hier in $PtCl_2$ und Cl. Die Ueberführungen berechnen sich aus den Zusammensetzungen der beiden Lösungen. Vor der Elektrolyse fanden sich in

10,9150	g:
0,9804	g ClNa
9,9346	
2,8157	g $PtCl_2$
7,1189	g Wasser.

Nach der Elektrolyse sind um die Kathode

§ 47. Kaliumgoldchlorid

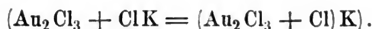
Nr.	Lösung vor der Elektrolyse		
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	8,9142	0,289 $\ddot{S}\dot{K}$ 0,6568 Au	6,078
II	11,0212	0,0697 $\ddot{S}\dot{K}$ 0,1545 Au	35,9

$$
0{,}57441 \text{ g Na} \begin{cases} 14{,}0693 \text{ g mit:} \\ \underline{0{,}12977 \text{ g Na}} \text{ (äquiv. mit } 0{,}6099 \text{ g Ag)} \\ 13{,}9395 \\ \underline{1{,}13095 \text{ g ClNa}} \end{cases}
$$

$$
\begin{array}{l} 12{,}8086 \\ \underline{3{,}2489 \text{ g } PtCl_2} \\ 9{,}5597 \text{ g Wasser.} \end{array}
$$

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,5176 g Na, so dass die Zuführung des Natriums 0,57441 — 0,5176 = 0,05681 g beträgt, oder $\frac{5681}{12977} = 0{,}438$. Die Wegführung des $PtCl_2 + Cl$ ist daher 0,562.

[**522**] Die Lösung II war sieben Mal verdünnter und setzte weit mehr Platin (0,1423 g) auf die Kathode ab. Es fanden sich in derselben nach der Elektrolyse 0,5263 g ClNa neben 0,3387 g Pt, welches, zu dem reducirten addirt, 0,481 g Pt macht. In dem Salze finden sich aber neben jenem Gewichte ClNa, wenn Pt = 98,7 genommen, 0,88796 g Pt und, wenn die gefundene Zusammensetzung berücksichtigt wird, 0,8821 g Pt. Die Differenz beträgt daher 0,40696 g Pt oder 0,4011 g Pt, das ist ein Aequivalent, [**523**] da dem reducirten Silber 0,4467 g des Voltameters 0,40786 g Pt entspricht. Es findet sich daher auch hier ein Aequivalent von dem Natrium an der Kathode mehr wie von dem Platin. Das Salz wurde in der verdünnten Lösung ebenfalls in Na und $(PtCl_2 + Cl)$ zersetzt. Die Ueberführungen dieser Ionen sind in die Tabelle aufgenommen und wurden ganz wie im vorigen Falle berechnet.[9])



$(Au_2Cl_3 + ClK = (Au_2Cl_3 + Cl)K)$.

Reducirtes Ag	Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse: wog	Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse: gab	Reducirtes Au
0,3251	12,3929	0,5651 $\ddot{\breve{S}}\dot{K}$ 0,544 Au	0,1976
0,2054	20,6625	0,2174 $\ddot{\breve{S}}\dot{K}$ 0,0746 Au	0,1235

Zur Elektrolyse des Doppelsalzes diente wieder der Apparat Fig. 3. Das reducirte Gold beträgt in beiden Fällen $\frac{2}{3}$Au vom Silber des Voltameters, nämlich 0,1976 statt 0,1975 und 0,1235 statt 0,12477, wenn Au = 98,5 ist. Bei der quantitativen Analyse wurde das Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt und geglüht und das Kali der Lösung als $\ddot{S}\dot{K}$ gewogen. Die Lösung I gab an der Kathode nach der Elektrolyse 0,5651 g $\ddot{S}\dot{K}$ und 0,544 g Au. Hierzu ist das reducirte Au zu addiren und giebt 0,7416 g Au. Vor der Elektrolyse würden neben jenem Gewichte $\ddot{S}\dot{K}$ sich 1,2843 g Au gefunden haben. Die Differenz 0,5427 g Au weicht hier schon nicht unbeträchtlich von 0,59246 g Au ab, welches als Doppelatom Au dem reducirten Silber 0,3251 g entspricht.

Noch bedeutender ist diese Abweichung bei der verdünnteren Lösung II.

Dort gab die Flüssigkeit um die Kathode nach der Elektrolyse 0,2174 g $\ddot{S}\dot{K}$ und 0,0746 g Au, welches mit dem reducirten 0,1981 g Au ausmacht. Neben jenem Kalisalze würden vor der Elektrolyse 0,4819 g Au gefunden worden sein, so dass als Differenz 0,2838 g Au bleiben, während dem reducirten Silber als Doppelatom Au 0,37432 g entspricht.

Ich schliesse hieraus, dass das Goldsalz nicht mehr unzersetzt in der Lösung sich findet, und dass die Zersetzung um so bedeutender eingetreten ist, je grösser die Wassermenge. Ohne Zweifel wird man in einer concentrirten Lösung das Salz noch unverändert antreffen und bei der Elektrolyse Zahlen gewinnen, welche genau die Spaltung in K und (Au_2Cl_3 + Cl) darlegen. Das ausgeschiedene Gold ist ein secundäres Product des Stromes und wurde durch das Kalium aus dem Goldchlorid ($\frac{2}{3}$Au Cl) an der Kathode reducirt.

[**524**] § 48.

Die Doppelsalze, welche Quecksilberchlorid mit Chlorkalium bilden, zeigten sich, wie das vorige Salz, in der Lösung theilweise zersetzt.

Während der Elektrolyse erscheint an der Kathode metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorür, und eine starke Verdünnung geht dieser Veränderung parallel. Wird die Lösung an Metall erschöpft, so zeigt sich auch Wasserstoff und Kali. Der Apparat Fig. 3 wurde daher wieder benutzt, indem das Platinkreuz in der Glocke (*C*) als Kathode diente.

Vor der Analyse wurde das Quecksilberchlorür, welches neben metallischem Hg die Kathode bedeckte, durch Chlorwasser in Chlorid verwandelt, zur Lösung gegeben und das zurückbleibende Hg gewogen. Nachdem das Chlor durch längeres Stehen der mässig erwärmten Flüssigkeit entfernt war, wurde das Hg durch Schwefelwasserstoff als HgS gefällt und gewogen. K erhielt ich beim Eindampfen des Filtrates als ClK.

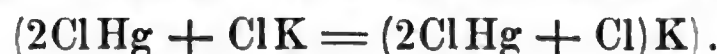
Einfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium


(ClHg + ClK = (ClHg + Cl)K).

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Bestand an der Kathode nach der Elektrolyse	
wog	gab	enth. Ḣ auf 1 Th. Salz		wog	gab
12,9587	0,5492 ClK 0,8556 ClHg	7,37	0,5230	23,7476	1,2026 ClK 0,3901 Hg 0,9287 HgS

An der Kathode fanden sich 1,2026 g ClK und 1,1907 g Hg. Jenes Gewicht ClK ist aber in der unveränderten Lösung begleitet von 1,6151 g Hg. Es fehlen hieran 0,4244 g Hg. Wäre das Salz unzersetzt, so würden 0,4838 g Hg im Betrage von einem Aequivalente mit dem reducirten Silber die Differenz abgeben.

Zweifach Quecksilberchlorid-Chlorkalium [525]


(2ClHg + ClK = (2ClHg + Cl)K).

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Bestand an der Kathode nach der Elektrolyse	
wog	gab	enth. Ḣ auf 1 Th. Salz		wog	gab
16,8807	0,3965 ClK 1,232 HgS	8,19	0,2550	22,798	0,6416 ClK 1,5317 HgS 0,0069 Hg

Neben 0,6416 g ClK fanden sich an der Kathode nach der Elektrolyse 1,3273 g Hg, während in der unveränderten Lösung 1,7186 g Hg erhalten werden. Die Differenz 0,3913 g

ist beträchtlich kleiner als zwei Aequivalente des Metalles: 2 · 0,23599 = 0,47178.

Vierfach Quecksilberchlorid-Chlorkalium


(4ClHg + ClK = (4ClHg + Cl)K).

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag	Bestand an der Kathode nach der Elektrolyse	
wog	gab	enth. $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz		wog	gab
24,3199	0,2783 ClK 1,7278 SHg	9,59	0,1891	22,5097	0,3391 ClK 1,4947 HgS

Die 0,3391 g ClK, welche nach der Elektrolyse um die Kathode sich finden, kommen in der unveränderten Lösung neben 1,8149 g Hg vor, während sie hier blos von 1,2885 g Hg begleitet sind. Die Differenz beträgt 0,5264 g Hg und würde vier Aequivalente von dem reducirten Silber oder 0,69972 g ausmachen, läge unser Salz in der Lösung unzersetzt dem elektrischen Strom vor.

Jodcadmium — Jodkalium

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
15,8994	16,102 JAg 3,4637 $\dddot{N}\dot{K}$ 2,223 $\dot{C}d$	0,3266	0,9784

Das Cadmiummetall war in deutlichen Krystallen ausgeschieden, auf die ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde. Es wog nach dem Trocknen 0,5105 g, während dem reducirten Silber, wenn Cd = 56 ist, 0,5069 g äquivalent sind. Die kleine Differenz ist einer oberflächlichen Oxydation oder dem Einschluss von etwas Lösung zuzuschreiben.

Die quantitative Analyse berücksichtigte alle drei Elemente der Verbindung, obwohl die Bestimmung von zwei derselben genügt. Jod wurde als J Ag gefällt, das überschüssig zugesetzte

§ 49.

In dem Jodcadmium-Jodkalium (JCd + JK) habe ich ein Doppelsalz gefunden, an welchem sich die immer mehr [**526**] fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze, wenn das Lösungswasser vermehrt wird, sehr schön durch den elektrischen Strom verfolgen lässt. Die Verbindung zerfliesst bekanntlich an der Luft und bedarf nicht des vierten Theiles ihres Gewichtes an Wasser, um vollständig gelöst zu werden. Sie wurde durch Mischung der einfachen Salze in Gewichtsmengen, welche ihren Aequivalenten entsprechen, hergestellt.

Während der Elektrolyse wird an der Kathode ein [**527**] Aequivalent Cadmium, an der Anode ein Aequivalent Jod in Freiheit gesetzt; an ersterem Pol tritt eine starke Verdünnung, an letzterem eine Concentrirung der Lösung ein.

Die concentrirte Lösung enthält unser Doppelsalz noch unzersetzt. Zur Elektrolyse derselben diente der Apparat Fig. 3, das Platinkreuz (*a*) in der Glocke (*C*) war wieder Kathode, für das Gefäss *D* wurde die Lösung stark verdünnt und eine Anode von amalgamirtem Cadmium genommen.


(J Cd + JK = (J Cd + J)K) (conc. Lösung).

Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	K	(J Cd + J)
24,6033	24,6147 J Ag 6,2027 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{K}$ 2,8352 $\dot{C}d$	0,57	0,43

Silber nebst dem Cadmium durch Schwefelwasserstoff zusammen abgeschieden, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, und K als $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{K}$ gewogen. Das Gemenge von Ag S und Cd S behandelte ich mit concentrirter Salzsäure und zog Chlorcadmium aus. In dieser Lösung, welche der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt war, wurde endlich das Cadmium durch kohlensaures Natron gefällt und als Cd O bestimmt.

Die Lösung um die Kathode enthält nach der Elektrolyse 6,2027 g $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{K}$ und 2,4808 g Cd. In der unveränderten Flüssigkeit

6*

wurden neben dieser Quantität Kalium 3,4833 g Cd gefunden, so dass sich also eine Differenz von 1,0025 g = 2 · 0,5013 g Cd oder annähernd zwei Aequivalenten Cadmium herausstellt. Da blos ein Aequivalent frei wurde, so bleibt als Unterschied das andere übrig. Der Ueberschuss von einem Aequivalent Kalium zeigt aber, dass das Salz zerlegt wurde in K und J Cd + J. Ersteres reducirte das gefundene Cadmium, letzteres zerfiel an der Anode in J Cd, welches in der Lösung bleibt, und J, welches je nach der Beschaffenheit des Poles frei wird oder mit dem Metall desselben sich verbindet.

Natürlich stellt sich dasselbe Resultat heraus, wenn wir [**528**]
die Bestimmungen von zwei anderen Bestandtheilen benutzen. So finden wir neben den 6,2027 g $\ddot{N}\dot{K}$ nach der Elektrolyse 13,2969 g J, während vor derselben 15,5764 g J damit zugleich vorkommen. Die Differenz von 2,2795 g = 2 · 1,1393 g J stellt die zwei Aequivalente Jod dar, welche zur Anode wandern, da dem reducirten Silber 0,9784 g entspricht 1,1494 g J.

Aus den Zusammensetzungen der beiden Lösungen ergeben sich die Ueberführungen.

Vor der Elektrolyse enthielt die Lösung in

15,8994 g:
8,6982 g J
———
7,2012
1,3417 g K
———
5,8595
1,9451 g Cd
———
3,9144 g Wasser.

Nach der Elektrolyse fanden sich an der Kathode

25,1138 g mit:
13,2969 g J
———
11,8169
2,4027 g K
———
9,4142
[**529**] 2,4808 g Cd
———
6,9334
0,5069 g Cd reducirt
———
6,4265 g Wasser.

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse:

$$14{,}2833 \text{ g J}, \quad 2{,}2027 \text{ g K}, \quad 3{,}1935 \text{ g Cd}.$$

Die Wegführung des Jods beträgt daher

$$14{,}2833 - 13{,}2969 = 0{,}9864 \text{ g od. } \frac{9864}{11494} = 0{,}858 = 2 \cdot 0{,}429.$$

Die Wegführung des Cadmiums ist

$$3{,}1935 - 2{,}9877 = 0{,}2058 \text{ g oder } \frac{2058}{5069} = 0{,}406.$$

Die Zuführung des Kaliums endlich

$$2{,}4027 - 2{,}2027 = 0{,}2000 \text{ g oder } \frac{2000}{3548} = 0{,}564.$$

Die Zahlen werden besser stimmen, wenn man bei der Wiederholung des Versuches die Glocke enger nimmt und den grossen Ueberschuss von unverändertem Salz vermeidet.

§ 50.

Die verdünnteren Lösungen unseres Doppelsalzes liessen sich in dem Apparate Fig. 2 untersuchen, da in denselben das Salz, welches an der Cadmium-Anode aufgehäuft wird, hinreichend Wasser, um gelöst zu bleiben, findet.

[**530**] In der Lösung I ist das Doppelsalz noch fast unzersetzt, wie die berechneten Ueberführungsverhältnisse der drei Bestandtheile zeigen, welche sich denjenigen des vorigen Paragraphen sehr nähern.

Bei II ist das Salz so gut wie vollständig in JCd und JK zerlegt. Der Strom wird hauptsächlich von JK, dem bessern Leiter, fortgepflanzt. Der Cadmiumgehalt ist an der Anode beinahe unverändert geblieben.

Für die genauere Beurtheilung der Zahlen wäre die Kenntniss der Ueberführungsverhältnisse des JCd, so wie der Leitungsfähigkeiten nöthig. Die Zahlen sollen hier in Verbindung mit denjenigen des vorigen Paragraphen nur darlegen, wie ein Doppelsalz in concentrirter Lösung noch unverändert bestehen kann, mit der Zunahme des Wassers sich aber immer mehr in die beiden einfachen Salze zerlegt.

Jodcadmium-Jod-

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	9,5825	3,9054 J Ag 0,722 $\dddot{S}\dot{K}$ 0,6055 S Cd	2,297	0,6530
II	86,7438	1,9536 J Ag 0,421 $\ddot{\dddot{N}}\dot{K}$ 0,2670 $\dot{C}d$	58,72	0,3200

§ 51.

Die Verbindungen, welche zwei Sauerstoffsalze der Metalle mit einander eingehen, erscheinen sämmtlich, soweit ich sie untersucht, in der wässerigen Lösung zersetzt. Sowohl Alaun, wie das schwefelsaure Magnesia-Kali ($SO_3MgO + SO_3KO$), wie das entsprechende Salz des Zinkoxyds ($SO_3ZnO + SO_3KO$) ergaben Zahlen, welche denen der verdünnten Lösung J Cd + J K gleichen und hier füglich übergangen werden können. Es war dieses Resultat vorherzusehen; denn *Graham* hat in seinen Diffusionsversuchen gezeigt, dass die beiden Salze, welche den Alaun constituiren, aus der Lösung desselben nicht in dem Verhältnisse diffundiren, in welchem sie darin vorhanden sind. und *Favre* und *Silbermann**) fanden keine Entwickelung [**531**] von Wärme, als sie verdünnte Lösungen der einfachen Salze mischten.

Unzersetzt fand ich in der wässerigen Lösung die Verbindungen des schwefelsauren Aethyloxyds mit den schwefelsauren Metalloxyden, die sogenannten ätherschwefelsauren Salze. *Kolbe* hat bereits durch *Guthrie***) die Elektrolyse des ätherschwefelsauren Kalis in dem früher erwähnten Apparate mit der cylin-

*) Ann. de chim et de phys. Sér. III. Tom. 37, p. 431.
**) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 64.

K a l i u m (verdünnte Lösungen).

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse mit Einschluss des Cd von der Anode		Ueberführungen		
		Zuführung		Wegführung
wog	gab	J	Cd	K
11,5465	5,4446 J Ag 0,504 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}\dot{K}$ 1,2722 S Cd	0,79	0,376	0,56
mit Ausschluss des Cd von der Anode				
87,099	2,3476 J Ag 0,2843 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\dot{K}$ Analyse des Cd misslang	0,560	0	0,459

drischen Thonzelle ausführen lassen. An der Kathode wurde blos Wasserstoff frei und caustisches Kali trat daselbst auf. An der Anode von Platin zeigte sich eine stark saure Reaction, und Gas entwickelte sich, welches aus den Zersetzungsproducten des Aethyls und Sauerstoff bestand. Als eine amalgamirte Zinkplatte den positiven Pol abgab, wurde kein Gas frei, sondern »dieselbe überzog sich alsbald mit einem Häutchen von ätherschwefelsaurem Zinkoxyd, welches die Leitung des Stromes allmählich hinderte«. Letztere Beobachtung ist dahin zu berichtigen, dass sich ätherschwefelsaures Zinkoxyd, welches bekanntlich leichtlöslich in Wasser ist, erzeugte, bald aber durch das in der Thonzelle entstehende caustische Kali zersetzt wurde. Das unlösliche Häutchen, welches die Zinkplatte bedeckte und den Strom hemmte, war das gefällte Zinkoxydhydrat.

Zur Elektrolyse des ätherschwefelsauren Kali wurde von mir der Apparat § 9 benutzt. Die Kathode von Platin war mit einer sehr verdünnten Lösung des Salzes umgeben. Die Cadmium-Anode verband sich mit dem austretenden Anion zu ätherschwefelsaurem Cadmiumoxyd, ohne dass die geringste Trübung erfolgte.

Aetherschwefelsaures Kali

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
4,9592	0,3487 $\ddot{S}\dot{K}$ 0,9468 $\ddot{S}\dot{B}a$	6,554	0,3150

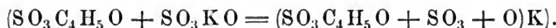
[532] Die quantitative Analyse konnte blos Schwefelsäure und Kali bestimmen. Die Lösung, welche die Anode umgeben hatte, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Cadmium befreit und sodann in einer Platinschale eingedampft. Nachdem durch concentrirte Salpetersäure das Aethyloxyd zerstört war, wurde die Flüssigkeit in eine Flasche gebracht und gewogen. Ein bestimmter Theil diente dann zur Fällung der Schwefelsäure, und der Rest gab nach dem Abdampfen und Glühen das Kali als $\ddot{S}\dot{K}$.

Nach den Zahlen der Tabelle enthält die Lösung um die Anode nach der Elektrolyse 0,25744 g KO und 0,67211 g SO_3. In der unveränderten Lösung sind neben jenem Gewichte KO blos 0,44343 g SO_3. Daher zeigt sich ein Ueberschuss an SO_3 im Betrage von $0,22868\ g = 2 \cdot 0,11434$ g oder zwei Aequivalenten. Denn dem reducirten Silber 0,3150 g entspricht 0,11656 g SO_3. Das eine der beiden Aequivalente SO_3 war mit Aethyloxyd, das andere mit Cadmiumoxyd verbunden.

Die Ueberführungen der beiden Ionen K und ($SO_4C_4H_5 + SO_4$) sind aber folgende:

Vor der Elektrolyse führte die Lösung in

4,9592 g:
0,32506 g SO_3
4,6341
0,18872 g KO
4,4454
0,14794 g C_4H_5O (berechnet)
4,2975 g Wasser.



$(SO_3 C_4 H_5 O + SO_3 KO = (SO_3 C_4 H_5 O + SO_3 + O)K).$

Lösung um die Anode n. d. Elektrolyse mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	K	$(SO_3 C_4 H_5 O + SO_3 + O)$
9,2353	$0{,}4756\ \dddot{S}\dot{K}$ $1{,}9575\ \dddot{S}\dot{Ba}$	0,698	0,302

[**533**] Nach der Elektrolyse enthält dieselbe in

9,2353 g:
0,67211 g SO_3
8,5632
0,25744 g KO
8,3058
0,30962 g $(C_4 H_5 O)$ (berechnet)
7,9962
0,02331 g O (äquivalent mit Ag)
7,9728 g Wasser.

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,60305 g SO_3.

Demnach beträgt die Ueberführung der SO_3 : 0,67211 — 0,60305 = 0,06906, während 0,22868 ausgeschieden wurden.

Die Zuführung des $(SO_3 + C_4 H_5 O + SO_3 + O)$ beträgt daher $\frac{6906}{22868} = 0{,}302$ und die Wegführung des K : 0,698.

§ 52.

Die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, in welchen nach der *Graham*'schen Theorie das Wasser ein oder zwei Atome Basis der dreibasischen Phosphorsäure bildet, verhalten sich bei der Elektrolyse wie die Doppelsalze, und finden daher hier eine passende Stelle.

Neutrales $c$phosphorsaures Natron

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von Cl Na		
	wog	gab	enth. $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
I	10,3775	0,254 $\dddot{\dot{P}}\,2\dot{M}g$ 0,32405 $\dddot{S}\,\dot{N}a$	30,98	7,750	0,6923 Cl Na	10,454
II	6,6636	0,2533 $\dddot{\dot{P}}\,2\dot{M}g$ 0,3157 $\dddot{S}\,\dot{N}a$	19,8	9,5782	0,9303 »	10,5071

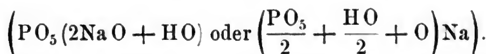
[534] Zur Elektrolyse diente der Apparat Fig. 1. Im Gläschen A mit der Anode von amalgamirtem Cadmium befand sich eine gewogene, specifisch schwerere Lösung von Cl Na von bekannter Zusammensetzung, und für das Gefäss E mit der Kathode von Platin wurde die benutzte Lösung des phosphorsauren Natrons stark verdünnt.

Nach der Unterbrechung des Stromes und der Wägung der Gefässe A und B sammt Inhalt entfernte ich das Cadmium aus der Flüssigkeit und bestimmte Phosphorsäure und Natron, wie in § 41 angegeben.

In dem Versuche Nr. I wogen, nach den Zahlen der Tabelle, die Flüssigkeiten in A und B ohne das Cadmium, welches die Anode abgegeben, 21,9448 g. Ziehen wir hiervon das Gewicht der Kochsalzlösung in A ab und berücksichtigen ihren Natrongehalt, so bleiben 11,4908 g Lösung mit 0,29149 g PO_5 und 0,06654 g $\dot{N}a$. Letzteres ist aber in der unveränderten Lösung verbunden mit 0,07641 g PO_5. Daher bildet der Ueberschuss die ausgeschiedene Phosphorsäure: 0,215 g. Für das reducirte Silber 0,6398 g beträgt aber das Aequivalent an Phosphorsäure: 0,42021 g = 2 · 0,2101 g.

Ein halbes Aequivalent Phosphorsäure wurde daher neben einem Aequivalent Sauerstoff an der Anode, und ein ganzes Aequivalent Natrium an der Kathode ausgeschieden. Letzteres zerlegt hier das Wasser und erzeugt Wasserstoff und freies Natron.

Dasselbe Resultat liefert der Versuch II. Die Flüssigkeiten in A und B lassen nach Abzug der Kochsalzlösung und ihres Natrongehaltes 12,4320 g mit 0,38257 g PO_5 und 0,19091 g $\dot{N}a$. Dieser Natronmenge entsprechen im benutzten Salze nach



$\left(PO_5\,(2NaO + HO)\text{ oder }\left(\frac{PO_5}{2} + \frac{HO}{2} + O\right)Na\right).$

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* u. *B* n. d. E. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	$\left(\frac{PO_5}{2} + \frac{HO}{2} + O\right)$
0,6398	21,9448	0,4557 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,2\dot{Mg}$ 1,2858 $\dddot{S}\,\dot{Na}$	0,484	0,516
0,4932	22,9391	0,5981 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\,2\dot{Mg}$ 1,6758 $\dddot{S}\,\dot{Na}$	0,483	0,517

den Aequivalenten 0,21863 g PO_5 und nach der Analyse 0,2244 g PO_5. Der Ueberschuss der Phosphorsäure beträgt im ersten Falle 0,16394 g, im zweiten 0,15817 g, während das Gewicht der Säure, welches dem reducirten Silber 0,4932 g äquivalent ist, 0,32393 = 2 · 0,16196 g ausmacht.

[**535**] Während der Elektrolyse spaltet sich daher nicht das Aequivalent basisches Wasser, welches die *Graham*'sche Theorie in dem Salze annimmt, sondern das Natriumoxyd unterliegt allein diesem Processe.

Dieses interessante Resultat könnte leicht verführen, den Vorgang wie beim pyrophosphorsauren Natron zu deuten und die einfache Zersetzung des Salzes in Na und $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)$ aufzustellen. *Berzelius*, welcher bekanntlich der *Graham*'schen Theorie nicht beitrat, sondern sämmtliches Wasser des Salzes als Krystallwasser interpretirte, würde dadurch gerechtfertigt werden.

Allein der Vorgang gestattet noch eine andere Auffassung, welche ich für die richtigere halte. *Guthrie* *) hat in dem Laboratorium *Kolbe*'s das amyloxydphosphorsaure Kali dem Strome unterworfen und gefunden, dass an der Kathode neben freiem Kali blos Wasserstoff, an der Anode von Platin dagegen die Oxydationsproducte des Amyloxydes auftreten. Mit der Phosphorsäure wandert daher hier das Amyloxyd. In analoger Weise wird in unserem Falle das basische Wasseratom über-

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 99, S. 66.

geführt. Das Salz lässt sich als Doppelsalz deuten $\frac{PO_5}{3}HO + 2 \cdot \frac{PO_5}{3}NaO$ oder $\frac{1}{2}\left(\frac{PO_5}{3}HO\right) + \frac{PO_5}{3}NaO$, welches analog dem gelben Blutlaugensalze $\left(FeCy + 2CyK\right.$ oder $\frac{CyFe}{2} + CyK = \left.\left(\frac{CyFe}{2} + Cy\right)K\right)$ sich spaltet in $\left(\frac{1}{2}\left(\frac{PO_5}{3}HO\right) + \frac{PO_5}{3} + O\right)$ und Na oder $\left(\frac{PO_5}{2} + \frac{HO}{2} + O\right)$ und Na. Der Beweis für die

§ 53. Saures phosphorsaures Kali

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClK		
	wog	gab	enth. $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in *A*
I	11,2885	1,0864 $\dddot{P}$2$\dot{M}$g 0,8177 $\dddot{S}\dot{K}$	7,59	7,6615	1,2247 ClK	10,797
II	10,4752	0,7667 $\dddot{P}$2$\dot{M}$g 0,576 $\dddot{S}\dot{K}$	10,306	11,1743	1,3106 »	10,7167

Die Elektrolyse wurde in demselben Apparate Fig. 1 und nach demselben Verfahren, wie im vorigen Paragraphen, ausgeführt, nur war das Kochsalz im Gläschen *A* durch Chlorkalium ersetzt. Die Analyse war ebenfalls die nämliche. Da ich alle Regeln, welche in unseren Handbüchern der analytischen Chemie für die Bestimmung der Phosphorsäure als PO_5 2MgO angegeben sind, sorgfältig beachtet und das Salz mehrmals umkrystallisirt hatte, so muss ich die nicht unbeträchtliche Abweichung meiner Zahlen von denjenigen, welche die Formel verlangt, auf Rechnung der analytischen Methode setzen, und glaube, dass der Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak hier viel Kali enthält. Vor der Elektrolyse gab nämlich die Lösung I 0,69492 g PO_5 statt 0,6658 g, wenn für das gefundene Kali der Betrag eines Aequivalentes PO_5 berechnet wird; und ähnlich wurden in der Lösung II 0,49042 g PO_5 statt 0,469 g erhalten.

In dem ersten Versuche fanden sich nach der Elektrolyse

Ueberführung des Wasseratomes lässt sich hier nicht direct, wie beim Amyloxyd, durch die Analyse führen, da Wasser auch das Lösungsmittel bildet. Indirect geht er aber aus dem Umstande hervor, dass an der Berührungsfläche mit dem ClNa kein pyrophosphorsaures Natron entsteht, was man bei der ersten Deutung erwarten müsste. [**536**] Die Berechnung der Ueberführungen, welche die Tabelle enthält, wurde in bekannter Weise unter der Annahme [**537**] ausgeführt, dass ein halbes Atom HO mit dem halben Atom PO_5 zur Anode wanderte.

$(PO_5(KO + 2HO) = (PO_5 + 2HO + O) \cdot K)$.

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* u. *B* u. d. E. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	K	$(PO_5 + 2HO + O)$
0,995	25,0911	1,6632 $\dddot{P}2\dot{M}g$ 2,4857 $\dddot{S}\dot{K}$	0,723	0,277
0,6594	24,4785	1,1871 $\dddot{P}2\dot{M}g$ 1,8533 $\dddot{S}\dot{K}$	0,734	0,266

in *A* und *B*, wenn von dem Cadmium, welches die Anode verloren, abgesehen wird, 25,0911 g Flüssigkeiten, welche nach Abzug der Lösung von ClK und ihres Kaligehaltes ergeben:

14,2941 g mit 1,06385 g PO_5 und 0,25494 g KO.

In der unveränderten Lösung ist diese Quantität KO verbunden mit 0,40032 g PO_5, so dass ein Ueberschuss an PO_5 im Betrage von 0,66353 g sich herausstellt. Dem reducirten Silber ist aber äquivalent 0,6535 g PO_5. Ein volles Aequivalent PO_5 wird daher neben O in unserem Salze an der Anode frei, und ein ganzes Aequivalent K erscheint an der Kathode und erzeugt daselbst durch Wasserzersetzung H und KO. Das basische Wasser erleidet keine Spaltung.

Das nämliche Resultat liefert der Versuch II. Nach der Elektrolyse finden sich auf Seite der Anode 0,75933 g PO_5 neben 0,20896 g KO. Letzteren entsprechen in der unveränderten Lösung 0,32868 g PO_5. Der Ueberschuss an PO_5

beträgt daher 0,43065 g, während dem reducirten Silber äquivalent ist 0,43309 g.

Wie im vorigen Paragraphen könnte man nach diesen Ergebnissen sich veranlasst sehen, das sämmtliche Wasser des Salzes als Krystallwasser zu deuten und die einfache Spaltung in K und ($PO_5 + O$) anzunehmen. Die Gründe, welche mich vorher gegen diese Auffassung bestimmten, gelten auch hier und machen es wahrscheinlich, dass die beiden Atome basisches Wasser an der Bewegung des ($PO_5 + O$) zur Anode theilnehmen. Unsere Verbindung lässt [**538**] sich wieder als Doppel-

§ 54. Saures phosphorsaures Natron

Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClNa		
wog	gab	enth. $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in *A*
9,2732	1,2845 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}2\dot{M}g$ 0,8078 $\dddot{S}\dot{N}a$	5,707	9,7177	1,9385 ClNa	11,3286

Apparat und Verfahren stimmen vollständig mit denen, welche in den beiden vorhergehenden Paragraphen beschrieben sind, überein. Die Flüssigkeiten in *A* und *B* ergeben, nachdem die Gewichte der Kochsalzlösung und ihres Natrongehaltes abgezogen sind, 14,8091 g Lösung mit 1,5018 g PO_5 und 0,41435 g NaO. Mit dieser Natronmenge ist in der unveränderten Lösung blos ein Aequivalent PO_5 oder 0,9490 g, und wenn die für ihre Zusammensetzung gefundenen Zahlen zu Grunde gelegt werden, 0,9652 g PO_5 vereinigt. Der Ueberschuss, welcher die ausgeschiedene Phosphorsäure darstellt, beträgt im ersten Falle 0,5528 g, im zweiten 0,5366 g. Dem reducirten Silber 0,867 g des Voltameters ist äquivalent 0,5694 g PO_5. Die Differenz zwischen den beiden letzten Zahlen ist nicht durch die Analyse bedingt, welche, wie oben bemerkt, die Phosphorsäure nicht zu niedrig, sondern zu hoch findet. Ich suche die Ursache in der Beschaffenheit des Salzes. Es war auf gewöhnliche Weise dargestellt, indem man freie Phosphorsäure zur Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron so lange zusetzte, als noch eine Lösung von Chlorbarium getrübt wurde. Diese Flüssigkeit wurde stark eingedampft und unter eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht. Nach längerer Zeit

salz interpretiren, von der Formel $2\left(\frac{PO_5}{3}HO\right) + \frac{PO_5}{3}KO$, welches sich bei der Elektrolyse zerlegt in: K und $\left\{2\left(\frac{PO_5}{3}HO\right) + \frac{PO_5}{3} + O\right\}$ oder K und [**539**] $(PO_5 + 2HO + O)$. In diesem Sinne sind die Ueberführungen der Tabelle berechnet und die niedrige Zahl für das so complicirte Anion ist ganz in Einklang mit den Ergebnissen ähnlicher Verbindungen.

$(PO_5(NaO + 2HO)$ oder $(PO_5 + 2HO + O)Na)$.

Reducirtes Ag	Lösungen in *A* u. *B* n. d. E. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	$(PO_5 + 2HO + O)$
0,8670	26,1377	2,3478 $\dot{\ddot{P}}2\dot{M}g$ 3,6917 $\dddot{S}\dot{N}a$	0,617	0,383

schied sich unser Salz aus, das nochmals umkrystallisirt wurde. Da dasselbe jedoch so ausserordentlich leicht löslich ist, so gelingt durch diese Operation hier die Reinigung weit weniger, als es sonst der Fall ist.

Das Resultat unserer Elektrolyse ist identisch mit demjenigen, welches das entsprechende Kalisalz ergeben hat. Die elektrische Spaltung trifft nicht die beiden basischen Wasseratome, sondern blos das Natron. Ich betrachte aus denselben Gründen, die dort entwickelt sind, die Verbindung als Doppelsalz von $2\left(\frac{PO_5}{3}HO\right) + \frac{PO_5}{3}NaO$, welches vom Strome in Na und $2\frac{PO_5}{3}HO + \frac{PO_5}{3} + O$ oder in Na und $(PO_5 + 2HO + O)$ gespaltet wird, und zweifle keinen Augenblick, dass die biätherphosphorsauren Salze, in welchen die beiden basischen Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten sind, dieselbe Zersetzung erleiden, und dass die beiden Atome Aethyloxyd mit dem Aequivalente PO_5 und O zur Anode wandern.[10])

Die Doppelverbindungen der anderen Sauerstoffsalze mit den Hydraten ihrer Säure, welche gewöhnlich sehr unrichtig

als saure Salze bezeichnet werden, zeigten sich in der Lösung sämmtlich, soweit ich sie untersucht, zersetzt. Nach *Favre* und *Silbermann** findet auch keine [540] Entwickelung von Wärme statt, wenn verdünnte Lösungen der neutralen Salze und der Säurehydrate mit einander gemengt werden.

§ 55.

Die Spaltung, welche die Doppelsalze durch den Strom erleiden, ist in mehrfacher Hinsicht merkwürdig. Einmal sehen wir hier zuerst die eigentlichen Metalle, welche bis jetzt immer zum negativen Pole wanderten und daher in der herrschenden Elektricitätslehre als die elektropositiven Elemente gelten, zum positiven Pole sich bewegen. Sodann verdient der Umstand Beachtung, dass gerade diejenigen Bestandtheile durch die Elektrolyse getrennt werden, welche, wie die Alkalimetalle, nach der heutigen Verwandtschaftslehre durch die stärkste Kraft gebunden sind, während die schwächsten Verbindungen, die der edlen Metalle, daneben unzersetzt bleiben. Selbst dann, wenn Salze, wie Jodcadmium, im freien Zustande entschieden als Elektrolyte auftreten, also vom Strome zersetzt werden können, bleiben sie hier in Verbindung mit dem Alkalisalz unverändert.

Das Verhalten der Doppelsalze liefert auch unmittelbar die Erklärung, weshalb bei der Elektrolyse der Alkalisalze das schwere Metall, welches von mir stets als positiver Pol benutzt und vom ausscheidenden Anion gelöst wurde, in den concentrirten Lösungen um die Anode bleibt und nicht in die Schichten gelangt, welche in geringer Höhe über derselben sich befinden. Der Strom führt nämlich dasselbe nicht zur Kathode, sondern treibt es der Anode wieder zu, wenn die Diffusion dasselbe davon entfernt. Bei keinem anderen Verfahren können wir daher die Trennungsstelle so nahe der Anode legen, ohne eine Veränderung ihrer Zusammensetzung zu befürchten, und deshalb auf keinem anderen Wege so genaue Bestimmungen der Ueberführungen erhalten.

Es wird von Interesse sein, die elektrische Spaltung der Doppelsalze bei einer grösseren Zahl, als die vorhergehenden Paragraphen enthalten, zu constatiren. Für manche Verbindungen, welche durch das Wasser zersetzt werden, [541] lassen sich ohne Zweifel andere Lösungsmittel, wie die verschiedenen

*) Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. 37, p. 426.

Alkohole und Aether finden, welche dieselben unverändert aufnehmen. Auch können einzelne in den flüssigen Zustand versetzt und dadurch dem elektrischen Strome zugänglich gemacht werden.

Dass in letzterem Falle die Zersetzung in analoger Weise, wie oben in der wässerigen Lösung eintritt, lässt sich aus einer Arbeit von *Deville* nachweisen. Bekanntlich hat dieser Chemiker zu gleicher Zeit wie *Bunsen* aus dem schon bei 185° C. flüssigen Doppelsalze ($Cl_3 Al_2 + ClNa$) durch die Elektrolyse Aluminiummetall gewonnen. Das Salz wurde in einem Tiegel, welcher einen porösen Thoncylinder enthielt, geschmolzen. Innerhalb des letzteren befand sich die Anode von Kohle, ausserhalb war ein Platinblech als Kathode aufgestellt. *Deville**) beschreibt den Vorgang, der sich hier bei dem Durchleiten des Stromes einstellt, also:

»L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux: des fumées se produisent, et on les détruit en introduisant de temps en temps du sel marin sec et pulvérisé dans le vase poreux. Ce sel se transporte pendant l'opération au pôle négative en même temps que l'aluminium.«

Offenbar zerfällt das Doppelsalz in Natrium, welches am negativen Pole Aluminium reducirt und Kochsalz auf dem Bleche erzeugt, und in Aluminiumchlorid und Chlor, welche am positiven Pole frei werden. Das Aluminiummetall ist daher ein secundäres Product und in derselben Weise, wie beim *Wöhler*'schen Verfahren, dargestellt.

Die Zahl der Doppelsalze, welche wir dem Strome unterwerfen können, wird stets eine verhältnissmässig kleine bleiben, da die meisten ohne Zersetzung sich weder lösen, noch schmelzen lassen. Um den Uebergang zu den Ergebnissen und Schlüssen der nächsten Paragraphen noch mehr zu vermitteln, hätte ich gerne solche Doppelsalze für die [**542**] Elektrolyse benutzt, deren beide Metalle in dem chemischen Charakter sich möglichst nahe stehen, und richtete deshalb meine Aufmerksamkeit auf diejenigen, welche zwischen den Verbindungen des Kaliums und Natriums bekannt sind. Allein die Diffusionsverhältnisse, welche *Graham* für dieselben ermittelte, die Erfah-

*) Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. 43, p. 29.

rungen, welche *Favre* und *Silbermann* in ihren Arbeiten über die Wärmeentwickelung machten, so wie die Resultate, welche die Lösung von weinsaurem Kalinatron *Pasteur* ergab, zeigen, wie sie in der wässerigen Lösung nicht fortbestehen, und liessen daher kein lohnendes Ergebniss erwarten. Da Silber von vielen Chemikern den Alkalimetallen, insbesondere dem Natrium nahe gestellt wird, so kann Cyansilber-Cyannatrium, welches sich ohne Zweifel wie das untersuchte [**543**] Kalisalz bei der Elektrolyse spaltet, als eine solche Verbindung angesehen werden. Ich habe sehr bedauert, dass für die Cyanverbindungen der schweren Metalle ein nichtleitendes Lösungsmittel fehlt, und

Jodcad-

Nr.	Spec. Gewicht	Temperatur	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I			7,4795	3,3935 JAg	1,8313
II	1,2551	11° C.	12,1063	3,8372 JAg 1,0492 Cd$\dot{O}$	3,04
III	1,1854	11,8	10,6284	2,5873 JAg	4,277
IV	1,0456	11,2	11,2268	0,754 »	18,12
V			112,461	2,0462 »	69,60
VI	1,005	10	117,6955	0,9013 »	166,74

Sämmtliche Elektrolysen, welche von jetzt an vorkommen, wurden in dem Apparat Fig. 2, vorgenommen; die Lösung um die Anode diente stets zur Analyse.

Bei den Versuchen mit Jodcadmium brauchte blos der Jodgehalt als JAg ermittelt zu werden, da die Lösung immer neutral nach der Elektrolyse ist. Die Anode von amalgamirtem Cadmium erfährt einen Verlust, die Kathode einen Gewinn an Cd, welche stets dem im Voltameter reducirten Silber äquivalent sind.

Nur bei der Lösung II machte ich eine Ausnahme und bestimmte auch den Gehalt an Cadmium, um jedem Zweifel zuvorzukommen. Nachdem der Ueberschuss des zur Fällung zugesetzten Silbers durch Jodwasserstoff entfernt war, wurde das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und das bleibende $\dot{C}$d gewogen.

Ich will, um jedes Missverständniss der Zahlen in der

dieselben deshalb dem Strome nicht zugänglich gemacht werden können.

§ 56.

Durch das Studium der Doppelsalze sind wir vorbereitet, um die auffallenden Ergebnisse, welche die Haloidsalze des Cadmiums und Zinks bei der Elektrolyse liefern, richtig zu deuten.

Sehr früh lag mir ein Theil der unten folgenden Ueberführungsverhältnisse vor und zwang mich, diesen Arbeiten die Ausdehnung zu geben, welche sie gegenwärtig angenommen haben.

mium (J Cd).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. E. mit Ausschl. d. Cd v. d. Anode		Ueberführungen	
	wog	gab	Cd	J
0,3464	18,3818	9,036 J Ag	—0,258	1,258
0,6712	16,7452	6,722 » 1,4421 Cd O	—0,192	1,192
0,6694	16,0397	5,3443 J Ag	—0,148	1,14
0,3868	13,8024	1,6833 »	0,069	0,931
0,2235	222,0708	4,3502 »	0,358	0,642
0,3281	220,3695	2,1236 »	0,387	0,613

Tabelle zu verhindern, die Berechnung der Ueberführung für diese Lösung durchführen.

[**544**] Vor der Elektrolyse fanden sich in

12,1063 g:
2,0736 g J
10,0327
0,9180 g Cd
9,1147 g Wasser.

Dem erhaltenen J Ag entspricht als ein Aequivalent Cadmium, wenn Cd = 56 ist, 0,9135 g Cd.

Der Strom reducirte 0,6712 g Ag, welches mit 0,78917 g J und 0,34771 g Cd äquivalent ist. Auf dem Silberkegel, der als Kathode diente, fand sich 0,3498 g Cd niedergeschlagen und die Anode von amalgamirtem Cadmium hatte eingebüsst 0,3486 g.

Der Strom musste unterbrochen werden, weil die Lösung an der Anode so concentrirt worden war, dass auf letzterer das Salz sich absetzte.

Die Lösung um die Anode enthielt nach der Elektrolyse in:

17,0938 g	
3,6325 g	J
13,4613	
1,6104 g	Cd
11,8509 g	Wasser.

Dem Jod entspricht 1,6005 g Cd nach den Aequivalenten. In den 1,6104 g Cd sind die 0,3486 g Cd einbegriffen, welche die Anode verlor und welche abzuziehen sind. Es bleiben 1,2618 g Cd.

Die 11,8509 g Wasser führten vor der Elektrolyse 2,69606 g J und 1,19364 g Cd.

Es stellt sich daher für beide Bestandtheile eine Vermehrung heraus.

Die Zuführung des Jods beträgt 0,93644 g oder $\frac{93644}{78917}$ = 1,187

und die Zuführung des Cd ist 0,06816 g oder $\frac{6816}{34771} = 0{,}196$.

545. Die beiden Ueberführungszahlen haben zur Differenz die Einheit, wenn die Analyse ohne Fehler ausgeführt wird.

Die Zahlen, welche die concentrirteren Lösungen des Jodcadmiums Nr. I, II, III liefern, weichen von den bis jetzt erhaltenen wesentlich ab. Wir finden hier von beiden Bestandtheilen an der Anode nach der Elektrolyse eine Vermehrung, welche, da die mittleren Schichten ihre Zusammensetzung bewahrten, an der Kathode eine ebenso grosse Verminderung bedingt.

Wollten wir dieses Ergebniss wie früher deuten, so hätten sich [illegible] in der Weise bewegt, dass [illegible] grössere Strecke, als den Abstand zweier [illegible] erst dann das Metall [illegible] langsamer wandern [illegible] Jod bei der [illegible]maligen Trennung [illegible] ungefähr um [illegible] um [illegible] Salzmoleküle der [illegible]

Offenbar ist diese Deutung zurückzuweisen und eine andere aufzusuchen.

In dem Doppelsalze (JCd + JK) bewegte sich das Cadmium mit dem gesammten Jod zur Anode; in den verdünnten Lösungen des Jodcadmiums zeigt das Cadmium das gewöhnliche Verhalten der Metalle und wandert zur Kathode, indem es etwa $\frac{2}{5}$, und Jod $\frac{3}{5}$ des Abstandes zweier Salzmoleküle zurücklegt.

Ein grosser Theil der Chemiker nimmt gegenwärtig in vielen elementaren und zusammengesetzten Gasen die Atome zu zwei und zwei vereinigt an, mit anderen Worten: er statuirt, was der älteren Schule als eine Absurdität erscheint, chemische Verbindungen zwischen gleichartigen Stoffen. Jedem, der sich genauer mit den Verhältnissen der Lösungen beschäftigt, drängen sich die Analogien, welche zwischen den aufgelösten und gasförmigen Körpern bestehen, unwillkürlich auf.[11])

Obige Resultate zwingen mich, in den concentrirten Lösungen Doppelsalze anzunehmen, welche aus zwei Aequivalenten [**546**] JCd bestehen und sich gegen den Strom wie die aus zwei verschiedenen Metallen constituirten verhalten. Sie spalten sich während der Elektrolyse in (JCd + J) und Cd. Zur Hälfte wandert das Cadmium zur Kathode und ist im Sinne der herrschenden Elektricitäts-Theorie elektropositiv, zur anderen Hälfte geht es mit dem gesammten Jod zur Anode. Stehen hierbei die zurückgelegten Wege z. B. in dem Verhältniss von 2 zu 3, so ergeben sich annähernd die Ueberführungen der Lösung II: Auf ein Aequivalent Jod, welches an der Anode frei wird, beträgt die Zuführung desselben $2 \cdot \frac{3}{5}$ oder 1,2, und an demselben Pole findet sich eine Vermehrung des Cadmiums im Betrage von $\frac{3}{5} - \frac{2}{5}$ oder 0,2 derjenigen Quantität, welche, mit J äquivalent, an der Kathode frei wird.

Die bedeutende Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von der Concentration der Lösung erklärt sich in derselben Weise, wie bei dem Doppelsalze (JCd + JK). Mit der Zunahme des Wassers zerfallen die Doppelatome in immer wachsender Zahl in die einfachen, der Strom wird daher immer mehr von den einfachen geleitet, welche bei starken Verdünnungen allein vorhanden sind.

Nur durch diese Deutung vermag ich den Thatsachen gerecht zu werden, und stehe nicht an, dieselbe auf das Verhalten sämmtlicher Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören, [**547**] zu übertragen. Die schon früher für einen Theil derselben angegebenen Ueberführungen sind ebenfalls in hohem Grade von

der Concentration abhängig und würden, wenn noch concentrirtere Lösungen in hinreichender Ausdehnung untersucht werden könnten, für das Anion ebenfalls die Einheit übersteigen. Auch die Lösungen von Cl fe, Cl al, und Cl ($\dot{U}$) dürften Doppelatome enthalten. Die Kalium- und Ammoniumsalze lieferten Ueberführungszahlen, welche fast unabhängig von der Wassermenge bleiben, so dass diese Salze selbst in den concentrirtesten Lösungen nicht zu Doppelverbindungen zusammentreten. Für die Natrium- und Baryumverbindungen werden die gefundenen Zahlen bereits denjenigen der Magnesiagruppe ähnlicher. Ich

§ 57. **Chlorcad-**

Nr.	Spec. Gewicht	Temperatur	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz
I	1,5704	10,6° C.	15,8744	10,9635 Cl Ag	1,2724
II	1,5681	9,8	10,0081	6,9217 »	1,2692
III	1,5657	6,8	12,9366	8,8857 »	1,2848
IV	1,3899	7	12,0854	6,3578 »	1,9832
V	1,2891	9,6	8,4623	3,5322 »	2,7588
VI	1,2415	9,5	11,0054	3,9658 »	3,3553
VII			10,598	2,460 »	5,7611
VIII	1,009	7,8	117,1072	1,8432 »	98,708
IX	1,0045	10,5	117,6805	0,9578 »	191,82

[**548**] Die Lösung III ward in dem Apparat § 9 dem Strome unterworfen, während die Kathode von Salzsäure umgeben war. Für die übrigen Lösungen diente die Vorrichtung Fig. 2 der Tafel.

Erst bei sehr hohen Concentrationen werden bei unserem Salze die Ueberführungen für Chlor grösser als die Einheit; sie vermindern sich ausserordentlich rasch mit der Zunahme des Wassers. Ich würde diese concentrirten Flüssigkeiten [**549**] nie

§ 58. **Jod-**

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	11,4604	10,1418 J Ag	0,6643	2,0251
II	11,205	4,7736 »	2,457	2,1254
III	115,896	1,4988 »	112,886	0,4152

bin jedoch weit entfernt, mit dieser Auffassung die kleinen Unterschiede in den Ueberführungen erklären zu wollen, da sehr verschiedene andere Ursachen die Abänderungen, die mit der Zunahme des Lösungsmittels eintreten, bedingen können.

Ich hoffe durch die Widerstandsbestimmungen [12]) weitere Aufschlüsse über unsere Verhältnisse zu gewinnen. Durch diese zweite Art, wie sich die Ueberführungszahlen deuten lassen, bleibt es zunächst in vielen Fällen unentschieden, welcher Antheil auf Rechnung der verschiedenen Geschwindigkeit kommt, und wie weit sie von der Gruppirung zu complexen Atomen abhängen.

mium (ClCd).

Reducirtes Ag	Lösung um die Anode n. d. E. mit Ausschl. d. Cd v. d. Anode		Ueberführungen	
	wog	gab	Cd	Cl
0,7978	20,0109	14,7076 ClAg	—0,015	1,015
0,7688	15,4307	11,5273 »	—0,016	1,016
0,9608	15,6969	11,851 »	—0,014	1,014
1,7345	14,311	9,3383 »	0,127	0,873
1,1206	16,5406	7,9993 »	0,221	0,779
0,5492	12,5705	5,0661 »	0,228	0,772
1,0176	11,6584	3,6852 »	0,256	0,744
0,5856	219,6395	4,020 »	0,275	0,725
0,5338	221,8707	2,3078 »	0,292	0,708

benutzt haben, wenn ich nicht, durch Jodcadmium aufmerksam gemacht, unsere Verhältnisse hier absichtlich aufgesucht hätte. Es fällt mir nicht ein, eine Erklärung der Zahlen im Einzelnen zu wagen, und ich begnüge mich hervorzuheben, dass JCd wasserfrei aus der Lösung krystallisirt, ClCd dagegen zwei Atome Krystallwasser bindet.

Ich zweifle nicht, dass die wässerige Lösung von Bromcadmium ähnliche Zahlen ergeben wird.

zink (JZn).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Zn von d. Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	J
23,1263	23,0408 J Ag	—0,157	1,157
15,898	9,4364 »	0,273	0,727
220,8485	3,4625 »	0,325	0,675

Bei der Lösung I fanden sich um den Silberkegel 0,6172 g Zn; keine Spur Wasserstoff tritt in den neutralen Zinksalzen auf. Die Anode von amalgamirtem Zn verlor 0,6194 g, während dem reducirten Silber 0,6107 g Zn äquivalent sind. Dass die gefundenen Gewichte Zn etwas grösser sind, rührt von der oberflächlichen Oxydation des unedeln Metalles her.

Bei II betrug der Gewinn der Kathode 0,6597 g Zn, der

§ 59. Chlor-

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt $\dot{H}$ auf 1 Th. Salz	
I	9,9944	5,5847 Cl Ag	2,7736	1,7966
II	118,652	1,0698 »	332,87	0,4322

In Nr. I wog das Zink, welches am Silberkegel reducirt war, 0,5443 g und der Verlust der Anode von amalgamirtem Zink betrug 0,5435 g, während dem im Voltameter reducirten Silber entsprechen 0,5418 g Zn.

[550] Die Zinksalze, welche den Verbindungen des Cadmiums im chemischen Charakter so nahe stehen, zeigen daher in der wässerigen Lösung ähnliche Ueberführungen, obgleich ihr Verhalten zum Wasser selbst wesentlich abweicht. Jodzink und Chlorzink sind ja bekanntlich äusserst zerfliessliche Salze.

Jodcadmium

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	5,8019	3,5367 J Ag	1,107	0,2252
II	11,0712	5,9394 »	1,394	0,3328
III	4,880	2,3257 »	1,695	0,3959
IV	16,609	6,6888 »	2,190	0,3682
V	22,3308	8,2752 »	2,466	0,3233
Va	14,1599	5,2481 »	2,466	0,3247
VI	10,5435	1,4446 »	8,375	0,3083
VII	22,6506	0,7611 »	37,229	0,1389

Verlust der Anode aber 0,638 g Zn, während dem reducirten Ag entsprechen 0,610 g Zn. Bei der sehr verdünnten Lösung III entwickelte sich ebenfalls keine Spur Wasserstoff, doch war das reducirte Zink nicht mehr wägbar, weil es nicht mehr cohärent sich ausschied, sondern eine grosse Oberfläche annimmt und stark oxydirt wird.

zink (ClZn).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Zn von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	Cl
15,9344	11,1014 ClAg	—0,08	1,08
218,975	2,3756 »	0,300	0,700

[551] § 60.

Die Haloïdsalze unserer beiden Metalle sind mit Ausnahme des Chlorcadmiums in Alcohol absolutus leichtlöslich.

Ich habe daher nicht unterlassen, diese Lösungen dem elektrischen Strome zu unterwerfen, und den Apparat Fig. 2 benutzt, nachdem er mit einem luftdicht schliessenden Messingdeckel, dessen Einrichtung unmittelbar aus der Zeichnung hervorgeht, versehen worden war.

(in Alcohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Cd	J
15,6432	10,1469 JAg	—1,102	2,102
14,9238	8,9425 »	—1,001	2,001
14,2713	7,9334 »	—0,909	1,909
25,0165	11,168 »	—0,848	1,848
32,4419	12,9992 »	—0,827	1,827
32,9608	13,1932 »	—0,819	1,819
10,8099	2,4332 »	—0,552	1,552
29,2835	1,3744 »	—0,318	1,318

Die Ueberführungen sind in allen untersuchten Lösungen für beide Bestandtheile zur Anode gerichtet und sehr beträchtlich. Die Cadmium-Anode belegte sich daher in den concentrirtesten Lösungen bald mit festem Salz. Ich musste den Strom alsdann unterbrechen und mich hier mit verhältnissmässig kleinen Quantitäten von zersetztem Salze begnügen. Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass die Lösung neutral bei der Elektrolyse bleibt, und der Verlust, den die Anode von amalgamirtem Cadmium erleidet, dem reducirten Silber äquivalent ist.

Die alkoholischen Lösungen leiten den Strom bedeutend schlechter, wie die wässerigen. Für die benutzten verdünnten Lösungen musste die Kette von 10 kleinen *Grove*'schen Bechern 1 bis 2 Tage wirksam bleiben, um die obigen Zersetzungen zu liefern.

[552]

§ 61. Jodzink

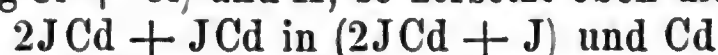
Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	11,2583	10,9106 J Ag	0,5197	0,7200
II	8,3643	7,2159 »	0,7072	0,9092
III	9,7693	5,6792 »	1,5335	0,7692
IIIa	9,8044	5,6982 »	1,5341	0,6159
IV	7,7953	1,9350 »	4,9334	0,1550
V	16,686	1,4334 »	16,144	0,1801

Die Lösung I war so concentrirt, dass am Schlusse der Elektrolyse die Anode mit festem Salz sich bedeckt hatte, und etwas Jod unverbunden blieb. Der Verlust der Anode betrug

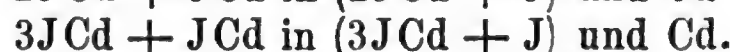
§ 62. Chlorzink

Nr.	Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
	wog	gab	enthielt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	7,7548	5,9776 Cl Ag	1,7355	0,9382
II	5,7719	1,5628 »	6,788	0,5425

Um die Zahlenverhältnisse der Tabelle zu begreifen, haben wir in den concentrirten alkoholischen Lösungen Complexe von mehr als zwei Atomen JCd zu statuiren, wenigstens drei derselben zu einem Molecüle vereinigt uns vorzustellen. Dieselben werden gespalten analog dem doppelt chromsauren Kali oder den Doppelsalzen, welche mehrere Atome Quecksilberchlorid mit einem Atome Chlorkalium bilden. Wie $2CrO_3 + KO$ sich zerlegt in $(2CrO_3 + O)$ und K, wie $2HgCl + ClK$ und $4HgCl + ClK$ sich spalten in $(2HgCl + Cl)$ und K sowie $(4HgCl + Cl)$ und K, so zersetzt oben die Elektrolyse:



$$2JCd + JCd \text{ in } (2JCd + J) \text{ und } Cd$$



$$3JCd + JCd \text{ in } (3JCd + J) \text{ und } Cd.$$

Mit der Zunahme des Alkohols zerfallen diese Complexe immer mehr und gehen in einfachere über.

(in Alcohol absolutus gelöst). [**553**]

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Zn von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	J
21,4978	22,2021 JAg	—1,161	2,161
18,6954	18,0105 »	—1,008	2,008
14,582	10,345 »	—0,711	1,711
14,6582	10,0106 »	—0,705	1,705
10,5782	2,989 »	—0,254	1,254
30,1499	2,8703 »	0,253	0,747

0,2168 g, während dem reducirten Silber 0,2171 g Zn äquivalent sind.

Bei II verlor die Anode von amalgamirtem Zn 0,2786 g, während dem Silber entsprachen 0,2742 g Zn.

(in Alcohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Zn von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	Cl
12,9579	11,7862 ClAg	—0,998	1,998
9,9179	3,6954 »	—0,538	1,538

Die Anode von amalgamirtem Zink verlor bei I 0,2886 g, und bei II 0,1708 g, während dem reducirten Silber als Aequivalente Zn bezüglich entsprachen 0,28294 g und 0,1636 g. Jodzink und Chlorzink sind für die Versuche, welche uns beschäftigen, sehr unangenehme Stoffe, da ihre Entwässerung so grosse Schwierigkeiten bietet. Ich erhitzte die Salze in einer Retorte, aus welcher Luft und Wasserdampf durch die Luftpumpe fortwährend entfernt wurden. Erst beim Schmelzen, was oberhalb 350° C. erfolgt, wurden sie wasserfrei und begannen unter diesen Umständen sich zu verflüchtigen. Es ist unmöglich, die Zersetzung eines kleinen Theiles und die Bildung von Zinkoxyd zu verhindern. Beim Lösen in Alcohol absolutus tritt eine beträchtliche Erwärmung ein, da sich, wie *Graham* gezeigt, Alkoholate bilden. Jodcadmium scheidet sich dagegen

Jodcadmium

Lösung vor der Elektrolyse			Reducirtes Ag
wog	gab	enthielt Alkohol auf 1 Th. JCd	
5,1517	1,5836 JAg	3,179	0,097

Die Anode von amalgamirtem Cadmium verlor 0,0539 g, während dem reducirten Silber äquivalent ist 0,0503 g.

Ich lege hier die höchste Ueberführung vor, welche meine Versuche ergeben haben. Trotz des äusserst schwachen Stromes konnte man deutlich die verdünnte Lösung am negativen Pol aufsteigen, die concentrirtere am positiven niedersinken sehen. An der Anode erschien bald festes Salz, welches sich jedoch nicht dicht anlegte. Der Zutritt der Lösung zur Oberfläche des Metalles wurde daher nicht verhindert, und der Strom konnte fortdauern.

§ 64.

Bei den Bestimmungen, welche dem Leser jetzt vorliegen, bemühte ich mich, so viel als möglich, alle Arten von Verbindungen, die mir als Elektrolyte bekannt geworden sind, und von welchen ich mir Material verschaffen konnte, zu berücksichtigen.

auch aus dem Alkohol aus, ohne von dem Lösungsmittel einen Theil zu binden.

Die alkoholischen Lösungen der Zinksalze sind trotz der starken Concentration sehr schlechte Leiter. Die Kette von 10 kleinen *Grove*'schen Bechern musste 2 bis 3 Tage geschlossen bleiben, um obige Zersetzungen hervorzubringen.

§ 63.

Jodcadmium habe ich noch in einer dritten Flüssigkeit gelöst und untersucht. Unser Salz wird nämlich von Amylalkohol [**554**] aufgenommen. Die Flüssigkeit leitet aber noch schlechter, wie die früheren, so dass in 45 Stunden von [**555**] 10 *Grove*'schen Elementen blos 0,097 g Ag reducirt wurden.

(in Amylalkohol gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluss des Cd von der Anode		Ueberführungen	
wog	gab	Cd	J
11,498	3,9189 JAg	—1,3	2,3

Es sei gestattet, die erhaltenen Resultate zusammenzustellen und mit den schon von anderen Forschern, insbesondere von *Faraday*, ermittelten zu vereinigen, damit wir an dieser Stelle einen Ueberblick gewinnen.

Als Typen der Elektrolyte, um diesen beliebten Ausdruck zu gebrauchen, können die sogenannten b a s i s c h e n O x y d e dienen, denen wir die Formel MO geben. Sind nämlich neben einem Aequivalente Sauerstoff nicht 1 Aequivalent Metall, sondern 2 oder $\frac{2}{3}$ vorhanden, so betrachten wir dieses Multiplum mit *Gerhardt* als ein zweites Aequivalent desselben Metalles und unterscheiden es durch kleine Buchstaben von dem gewöhnlichen, z. B. $2CuO = cuO$, $\frac{2}{3}FeO = feO$.

Die n i c h t b a s i s c h e n Oxyde sind keine Elektrolyte. Diese Bemerkung muss vorläufig genügen, indem eine genauere Definition der beiden Classen erst durch die Zusammenstellung selbst gewonnen werden wird.

Die Ionen unserer Typen sind unmittelbar in der Formel gegeben und können durch andere Stoffe von elementarer, wie

zusammengesetzter Natur ersetzt werden, ohne dass der elektrolytische Charakter verloren geht.

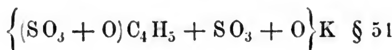
Ich betrachte zuerst die Vertretung des Anions.

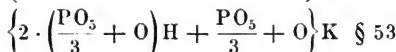
Der Sauerstoff kann sich mit anderen Oxyden, insbesondere mit sämmtlichen Säuren paaren und es entstehen so sehr mannigfaltige zusammengesetzte Ionen.

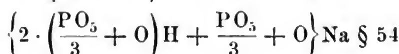
Diese Paarung erfolgt in den meisten Fällen nach gleichen Aequivalenten: $(SO_3 + O)K$, $(NO_5 + O)Na$, $(C_4H_3O_3 + O)Ag$. $(SO_3 + O)fe$, $(PO_5 + O)Na$ (§ 42), $(CrO_3 + O)K$ (§ 8) etc. Es können aber auch mehrere Aequivalente Säure neben einem Aequivalent Sauerstoff vorhanden sein, wie $(2CrO_3 + O)K$ (§ 9). Ja es kommen halbe und drittel Aequivalente vor $\left(\frac{PO_5}{2} + O\right)Na$ § 40, $\left(\frac{PO_5}{3} + O\right)Na$ § 41.

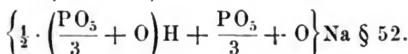
Die wichtige und grosse Classe der Sauerstoffsalze ist hiermit unserem Gebiete einverleibt.

[**556**] Die Paarungen des Sauerstoffs mit den sauren Oxyden können wieder weiter mit Sauerstoffsalzen zusammentreten und zusammengesetzte Anionen einer höheren Ordnung erzeugen. Die Doppelsalze im eigentlichen Sinne des Wortes, die Verbindungen nämlich zwischen zwei Sauerstoffsalzen, liefern uns diese Anionen. Die Flüssigkeiten, welche diese Doppelsalze lösen, zersetzen die meisten gleichzeitig. Wegen dieses Umstandes vermochte ich kein Beispiel zu liefern, in welchem das gepaarte Sauerstoffsalz ein eigentliches Metall enthält. Ich musste mich mit den Fällen begnügen, bei welchen in dem gepaarten Salze ein Alkoholradical oder Wasserstoff vorkommt. Diese Paarung erfolgt wieder bald mit einem, bald mit mehreren Aequivalenten, bald mit einfachen Bruchtheilen eines solchen:


$$\left\{(SO_3 + O)C_4H_5 + SO_3 + O\right\}K \quad § 51$$


$$\left\{2 \cdot \left(\frac{PO_5}{3} + O\right)H + \frac{PO_5}{3} + O\right\}K \quad § 53$$


$$\left\{2 \cdot \left(\frac{PO_5}{3} + O\right)H + \frac{PO_5}{3} + O\right\}Na \quad § 54$$


$$\left\{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{PO_5}{3} + O\right)H + \frac{PO_5}{3} + O\right\}Na \quad § 52.$$

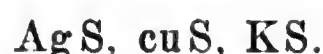
Der Sauerstoff unserer Typen paart sich aber nicht nur mit

anderen Oxyden, damit neue Anionen entstehen, sondern kann auch vollständig durch andere Stoffe vertreten werden.[13])

Die einfachen Salzbildner (Cl, Br, J, F), wie die zusammengesetzten ($C_2N = Cy$, C_2NS) übernehmen seine Rolle als Anion, wenn sie mit den basischen Metallen sich verbinden:


KCl, CaCl, cuCl, KCy, feCl § 30, alCl § 31, PbF.

Auch der Schwefel*) erscheint als Anion in denjenigen Verbindungen, welche keine metallischen Leiter sind:


AgS, cuS, KS.

Ersetzen dagegen die Salzbildner oder der Schwefel in den nichtbasischen Oxyden den Sauerstoff, sei es vollständig oder zum Theil, so entstehen wieder Isolatoren.

[**557**] Wie die Oxyde, so vereinigen sich die Schwefel-, Fluor-, Cyan-, Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen unter einander.

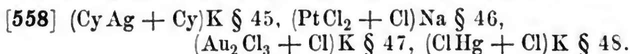
Von dem Schwefel kennen wir Doppelverbindungen, welche vollständig unseren gewöhnlichen Sauerstoffsalzen entsprechen und anstatt des sauren und basischen Oxydes die äquivalenten Schwefelungsstufen enthalten. *Berzelius*, der eine grosse Zahl derselben darstellte und untersuchte, bringt sie allein in Parallele mit den Sauerstoffsalzen und bezeichnet ihre Bestandtheile als Sulfurete und Sulfide. Bei dem Fluor liegen ebenso unzweideutig eine Anzahl solcher Verbindungen vor. Ich zweifle keinen Augenblick, dass dieselben während der Elektrolyse wie die Sauerstoffsalze sich spalten, dass das basische Metall am negativen, der Schwefel oder das Fluor nebst der zweiten Verbindung an dem positiven Pole frei werden. Die analytischen Schwierigkeiten machen den experimentellen Beweis mühsam und hielten mich ab, ein Beispiel aus dieser Classe zu wählen. Bei Chlor, Brom, Jod, Cyan sind jene Verbindungen so gut wie unbekannt. *Berzelius***) ist geneigt, die Möglichkeit ihrer Existenz in Frage zu stellen, und benutzt dies als ein wichtiges Argument gegen die Theorie von *Bonsdorff*, welcher bekanntlich die Verbindungen der Jodide, Chloride, Bromide wie der Cyanide den Sauerstoffsalzen gleichstellte. Beachten wir aber, dass die sauren Chloride etc. von unserem gewöhnlichen Lösungsmittel, dem Wasser zersetzt werden, und dass uns indifferente Flüssigkeiten fehlen, welche sowohl basische wie saure

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 84, S. 1.
**) Lehrb. 5. Aufl. Bd. III, S. 8.

Chloride lösen, so können obige Lücken der heutigen Chemie ganz gut in diesem Umstande bedingt sein.

Doch wie dem auch sein mag, die Resultate meiner Elektrolysen entfernen die Scheidewand zwischen den Verbindungen der Oxyde und Chloride etc. Wie in den Sauerstoffsalzen tritt der Salzbildner gepaart mit einem der Haloïdsalze als Anion auf, und das am meisten basische Metall giebt das Kation ab. Die Paarung erfolgt ebenfalls bald nach einfachen Aequivalenten:



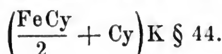
[**558**] $(Cy\,Ag + Cy)K$ § 45, $(Pt\,Cl_2 + Cl)Na$ § 46, $(Au_2\,Cl_3 + Cl)K$ § 47, $(Cl\,Hg + Cl)K$ § 48.

Bald kommen auf ein Aequivalent des Salzbildners mehrere Aequivalente des Haloïdsalzes:



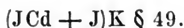
$(2Hg\,Cl + Cl)K$, $(4Hg\,Cl + Cl)K$ § 48.

Endlich finden sich wieder einfache Bruchtheile:



$$\left(\frac{Fe\,Cy}{2} + Cy\right)K \text{ § 44.}$$

Das gepaarte Haloïdsalz kann in freiem Zustande ein Elektrolyt sein und wird dennoch unter diesen Verhältnissen nicht zersetzt:



$(J\,Cd + J)K$ § 49.

Als Paarling tritt bei den Jodiden, Chloriden, Bromiden gewisser Metalle die Verbindung selbst auf. Die nämliche Verbindung übernimmt hier die Rolle des Paarlings und wird daneben zersetzt: mit einem Aequivalent des Salzbildners wandert zugleich die unzersetzte Verbindung zur Anode, während ein Aequivalent Metall an der Kathode erscheint.



$(J\,Cd + J)Cd$ § 56, $(Cl\,Zn + Cl)Zn$ § 59, $(J\,Zn + J)Zn$ § 58.

Diese Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Atomen desselben Körpers bestehen nur, so lange die wässerige Lösung concentrirt ist und zerfallen, wie die meisten Doppelsalze, mit der Verdünnung. Andere Lösungsmittel, wie die Alkohole, sind ihrem Bestehen weniger feindlich, und wir treffen hier Complexe von wenigstens drei oder vier Atomen der Verbindung an, aus welchen blos ein Aequivalent Metall abgeschieden wird, während der Salzbildner mit den 2 oder 3 unzersetzten Atomen zur Anode wandert.



$(2J\,Cd + J)Cd$, $(3J\,Cd + J)Cd$ § 60, $(3Cl\,Zn + Cl)Zn$ § 62.

Immerhin stellt sich auch hier mit der Vermehrung des Alkohols ein fortschreitendes Zerfallen in die einfacheren Verbindungen ein.

Wir wenden uns nun zu den Vertretungen des Kations.

Statt der eigentlichen Metalle finden wir den Wasserstoff, der deshalb von der Mehrzahl der Chemiker mit Recht als ein gasförmiges Metall betrachtet wird. Das Wasser steht zwar bald an der Grenze der Elektrolyte und vermittelt [**559**] den Uebergang zu den isolirenden Oxyden. Aber viele Verbindungen des Wasserstoffs mit den vorher charakterisirten Anionen geben die besten Leiter des Stromes ab:



$$ClH,\ (SO_3 + O)H,\ JH,\ BrH,\ (NO_5 + O)H.$$

Daneben besteht freilich eine grosse Zahl, welche in ihren Leitungsfähigkeiten dem reinen Wasser gleichen: die Hydrate von vielen organischen Säuren gehören hierhin.

Tritt in die Verbindung mit den Anionen, welche wir aufgezählt, ein Alkoholradical Methyl, Aethyl, Amyl etc., so entstehen, so viel mir bekannt, überall Isolatoren. Es ist dies eine interessante Thatsache, welche weiter unten näher berücksichtigt werden soll.

Vom Wasserstoff kannte man am längsten Paarungen mit anderen Körpern, wodurch zusammengesetzte Kationen entstehen. Die für die Chemie so wichtigen Ammoniaksalze liefern das älteste Beispiel eines solchen: $H + NH_3 = NH_4$. Indem das Ammoniak als Paarling zum Wasserstoff sich gesellt, entsteht ein Körper, das Ammonium, welcher höchst merkwürdiger Weise in seinen Verbindungen das chemische wie elektrolytische Verhalten des Kaliummetalles zeigt.



$Cl(H + NH_3)$. Zweite Mitth. § 21. $(SO_3 + O)(H + NH_3)$.

In den Alkaloïden und ihren Salzen treten als Paarlinge äusserst zusammengesetzte Stoffe auf, welche aus vielen Atomen sehr verschiedenartiger Elemente bestehen.



$Cl(H + C_{34}H_{19}NO_6)$, $Cl(H + C_{42}H_{22}N_2O_4)$ § 33.

Wir finden bei ihnen, was hervorzuheben ist, den Sauerstoff als Bestandtheil des Kations.

Die Fortschritte der organischen Chemie haben in dem letzten Decennium die Kenntnisse über die organischen Basen ausserordentlich erweitert. Es ist gelungen, bei denjenigen, welche viele Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten,

Cl, Br, J, Cy, NO_4 an die Stelle des Wasserstoffs zu bringen, ohne den basischen Charakter aufzuheben. Ich habe nicht die Musse gefunden, solche Substitutionsproducte darzustellen, und es ist mir nicht bekannt, dass sie dem Strome unterworfen worden sind. Ich trage jedoch kein Bedenken, denjenigen, welche den basischen Charakter [**560**] noch besitzen, die elektrolytische Natur zu vindiciren und analoge Spaltungen derselben, wie bei den Salzen der Alkaloïde, anzunehmen. Chlor, Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff werden hier zur Kathode wandern.

Wurtz und *Hofmann* haben gelehrt, in dem Ammonium den Wasserstoff Atom für Atom durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Nach den Resultaten, welche von verschiedenen Chemikern erzielt sind, können Phosphor, Arsen, Antimon die Rolle des Stickstoff in diesen Verbindungen übernehmen. *Hofmann**) hat blos die wässrige Lösung des Tetraäthylammoniumoxydes der Elektrolyse unterworfen und erwähnt als Resultat des Versuches, dass eine vermehrte Wasserzersetzung sich einstellte. Darnach wird es wahrscheinlich, dass der Strom das Tetraäthylammoniumoxyd in Sauerstoff und Tetraäthylammonium spaltete. Ersteres wurde am positiven Pole frei, letzteres zersetzte am negativen das Wasser, schied ein Aequivalent Wasserstoff aus und wurde wieder Tetraäthylammoniumoxyd. Die Verhältnisse scheinen dieselben, wie bei der wässrigen Lösung von kaustischem Kali, zu sein.

Frankland und *Löwig* ist es gelungen, auch entschieden basische Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren. Die Verbindungen derselben, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Elektrolyte sein. So viel ich weiss, ist jedoch nichts über ihre Elektrolyse veröffentlicht worden.

Das auffallendste und den herrschenden Ansichten am meisten widersprechende Kation bleibt immerhin das Uranyl von *Peligot*, das Doppelatom Uranoxydul, welches wir § 32 zur Kathode wandern sahen.

Ich beendige mit demselben die Zusammenstellung der verschiedenen chemischen Verbindungen, welche mir als Elektrolyte bekannt geworden sind. Nur wenige der zusammengesetzten Ionen können im freien Zustande bestehen. Die meisten zerfallen, sowie sie vom Strome ausgeschieden sind, indem ihre Elemente in anderer Weise sich verbinden. [**561**] In den Stoffen, welche das Kation constituiren, finden wir fast alle unsere

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 265.

chemischen Elemente. Denn selbst Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, welche in den einfachen Elektrolyten stets die Anionen sind, bewegen sich in den complicirten sehr häufig in Verbindung mit anderen Elementen zur Kathode.

Ebenso werden alle Elemente zum positiven Pole wandern können. Meine Arbeiten haben dies in den Doppelsalzen für die schweren Metalle nachgewiesen. Besitzt die Chemie gegenwärtig auch noch keine Verbindung, bei welcher Kalium in dem Anion zu erwarten ist, wir werden die Möglichkeit von complicirten Anionen, in denen auch dieses Metall vorkommt, nicht in Abrede stellen dürfen, da auf Seite der Kationen die analogen Fälle vorliegen. Die elektrochemische Theorie von *Berzelius*, welche vor noch nicht langer Zeit die Chemie beherrschte, vermag den Thatsachen der Elektrochemie ebenso wenig gerecht zu werden, wie denjenigen der Chemie.

§ 65.

Wir wollen das chemische Verhalten der verschiedenen Classen von Elektrolyten, welche vorliegen, näher betrachten und Beziehungen aufsuchen, welche diesen zahllosen, so mannigfaltig zusammengesetzten Körpern gemeinschaftlich sind und den isolirenden Verbindungen fehlen.

Jedes der aufgezählten Anionen vereinigt sich mit jedem der Kationen zu zusammengesetzten Körpern, welche fast sämmtlich bekannt und untersucht sind. Nur in einigen Fällen, wo die gepaarten Körper lose verbunden sind, zerfällt die Verbindung in zwei andere. Ueberall, wo zwei Elektrolyte an einander stossen, sei es im geschmolzenen oder gelösten Zustande, erzeugt daher der Austausch, welchen der Strom zwischen den Ionen derselben herbeiführt, neue elektrolytische Verbindungen und lässt niemals Isolatoren entstehen. Ich habe bei meinen Bestimmungen diesen Umstand in sehr ausgedehnter Weise zur Anwendung gebracht. Er gestattet für die meisten Verbindungen die elektrolytische Natur und die Spaltung vorauszusagen, wie dies [**562**] in meiner Rechtfertigung (S. 18) in Bezug auf die Lösung der Jodsäure geschehen ist. Zerfiele nämlich die Jodsäure in O und $\frac{1}{5}$J, wäre $\frac{J}{5}$ ein Kation, so würden wir entweder Verbindungen wie $SO_4 + \frac{J}{5}$, $Cl\frac{J}{5}$, $J\frac{J}{5}$ erhalten, da wo

Jodsäure und ein Elektrolyt, welcher jene Anionen enthält, sich berühren, oder jene Ionen würden an den Grenzflächen frei werden und ganz neue Polarisationsverhältnisse hervorrufen.

Die Verbindungen, welche durch den Austausch zwischen den Ionen zweier verschiedenen, sich berührenden Elektrolyte während des Stromes entstehen, bilden sich auch ohne Strom und veranlassen die gewöhnlichsten Erscheinungen der Chemie. Dieselben werden der Beobachtung nur dann zugänglich, wenn eine der neuen Verbindungen in dem Lösungsmittel unlöslich ist und als Niederschlag erscheint, oder gasförmig ist und entweicht.

Viele Chemiker glauben zwar noch immer, dass die doppelte Zersetzung bei zwei Sauerstoffsalzen zwischen den basischen und sauren Oxyden vor sich gehe, während sie beim Zusammenkommen zweier Haloïdsalze oder eines Haloïd- und Sauerstoffsalzes den Austausch zwischen den Metallen und den Anionen annehmen müssen. Die scharfsinnigen Forscher *Davy* und *Dulong* haben jedoch, lange bevor die elektrischen Vorgänge entziffert waren, die Inconsequenz dieser Auffassung hervorgehoben und für die Constitution der Sauerstoffsalze und Haloïdsalze diejenige Analogie hergestellt, welche uns in der Elektrolyse entgegentritt. *Liebig* hat diese Theorie, welche wenig berücksichtigt war, der Vergessenheit entzogen und gegen *Berzelius*, den heftigsten Gegner derselben, in Schutz genommen. Ich kann nicht unterlassen, eine Stelle aus dem Lehrbuche des letzteren, welche sich auf diesen Streit bezieht, hier anzuführen, weil sie den Haupteinwand gegen die *Davy-Dulong*'sche Theorie enthält.

»Verfolgt man, so heisst es Bd. III, S. 14, die Anwendung dieser neuen Ansicht auf die Doppelsalze, so dürfen, [**563**] wenn die Ansicht consequent sein soll, solche nicht existiren, sondern sie müssen einfache Salze sein, in welchen das Radical der stärkeren Basis mit den übrigen Bestandtheilen des Doppelsalzes verbunden ist, gleich wie mit einem sehr zusammengesetzten Salzbildner. Soweit ist gewiss noch kein Vertheidiger der neuen Ansicht in ihrer Anwendung gegangen, und einer der ausgezeichneteren derselben hat zu seiner Entschuldigung geäussert: »»Jede Ansicht über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.«« Aber gerade solche Ansichten müssen wir aus der Wissenschaft zu verbannen suchen, denn gerade dadurch tragen sie den Stempel der Unrichtigkeit an sich. Die richtigen

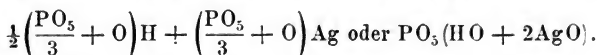
Ansichten sind daran zu erkennen, dass sie alle in ihren Bereich gehörende Fälle befriedigen.«

Die Elektrolyse hat aber nun jene Folgerung der *Davy-Dulong*'schen Theorie vollständig bestätigt und lässt daher, wie mir scheint, dieselbe endgiltig als Siegerin aus dem Kampfe hervorgehen. Ich identificire sämmtliche Vorgänge, welche während der Elektrolyse zwischen irgend zwei sich berührenden Elektrolyten statthaben, mit denjenigen, welche gewöhnlich zwischen ihnen eintreten. [14])

Man wird vielleicht an der Formel, welche ich einigen Elektrolyten geben musste, und die stets den Austausch der Bestandtheile darstellt, Anstoss nehmen, und ich will daher durch eine Erörterung demselben vorbeugen.

Eine Schwierigkeit könnte bei den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen, welche nach der *Graham*'schen Theorie drei Aequivalente Basis enthalten, gefunden werden, wenn unter diesen Basen das Wasser ist. Wird gewöhnliches *c* phosphorsaures Natron $PO_5(2NaO + HO)$ mit den Erd- und Metallsalzen zusammengebracht, so entstehen Niederschläge, welche entweder neben einem Aequivalente Wasser zwei Aequivalente des anderen Oxydes oder blos drei Aequivalente Metalloxyd enthalten. Die ersteren erklären sich aus der elektrolytischen Formel, welche das Natronsalz als Doppelsalz auffasst, eben so gut, wie aus der gewöhnlichen.

[**564**] Der zweite Fall, welcher bei den Silbersalzen eintritt, scheint jedoch gegen jene Formel zu sprechen, da wir für den Silberniederschlag die Zusammensetzung erwarten:



$$\tfrac{1}{2}\left(\frac{PO_5}{3} + O\right)H + \left(\frac{PO_5}{3} + O\right)Ag \text{ oder } PO_5(HO + 2AgO).$$

So besteht er aber nur im ersten Augenblicke der Bildung. Dieses Doppelsalz wird sogleich vom Wasser zersetzt und zerfällt in das gelbe Silbersalz $\left(\frac{PO_5}{3} + O\right)Ag$ und Phosphorsäurehydrat. *Berzelius* *) giebt nämlich an, wie sich die gelbe dreibasische Silberverbindung in concentrirter warmer Phosphorsäure löst, und wie grosse blättrige farblose Krystalle entstehen, welche Silberoxyd und Phosphorsäure in dem Verhältnisse, welches jenes Doppelsalz verlangt, enthalten. Diese Krystalle

*) Lehrbuch Bd. III, S. 933.

werden vom Wasser sogleich zersetzt und lassen das gelbe unlösliche Silbersalz zurück.

In gleicher Weise erklärt sich, warum die Niederschläge, welche die Doppelsalze beim Zusammenkommen mit anderen Salzen erzeugen, häufig nicht nach unserer Formel zusammengesetzt sind. Das Lösungsmittel bewirkt alsdann eine Zersetzung der lose gepaarten Salze, welche den Niederschlag im ersten Momente der Entstehung bilden. Der lösliche Theil bleibt in der Flüssigkeit, und nur der unlösliche wird der Beobachtung zugänglich. Bringen wir in die concentrirtesten Lösungen von Jodcadmium ein Silbersalz, so ist der Niederschlag stets Jodsilber und nicht Jodcadmium-Jodsilber. In anderen Fällen bleibt ein Theil des zweiten Salzes, welcher mit der Concentration der Lösung variirt, dem Niederschlage beigemengt, und macht ihn für die quantitative Analyse unbrauchbar.

Die Thatsachen, welche uns in der Elektrolyse entgegentraten, zwingen zur Annahme von einfachen Bruchtheilen der Aequivalente zusammengesetzter Körper. Damit wird aber auch die Theorie der mehrbasischen Säuren überflüssig, und die complicirtesten Salze lassen sich als Doppelsalze [**565**] interpretiren. Das gewöhnliche *c* phosphorsaure Natron, das saure phosphorsaure Kali u. a. unterscheiden sich von dem sauren, oxalsauren, essigsauren, weinsauren Kali nur dadurch, dass das Phosphorsäurehydrat inniger gepaart ist und in den verdünntesten Lösungen noch verbunden bleibt, während die andern Säurehydrate durch das Wasser getrennt werden. Es ist derselbe Unterschied, der zwischen aetherschwefelsaurem Kali und schwefelsaurem -Magnesia-Kali, oder Kaliumeisencyanür und Jodcadmium-Jodkalium besteht.[15])

Der Austausch zwischen den Bestandtheilen zweier Salze, welche im flüssigen Zustande zusammenkommen, kann sich nicht auf die Fälle beschränken, in denen er der Beobachtung durch die entstehenden Niederschläge oder Gase unmittelbar zugänglich wird. Denn die *Bergmann*'sche Erklärung derselben, wonach hier jedesmal die Summe der Verwandtschaften in den entstehenden Verbindungen die Summe der vorhanden gewesenen übertreffe, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich und eigentlich nur eine Umschreibung der Thatsache. Wir können auch nicht der Cohäsion der festwerdenden oder der Expansion der gasig werdenden Theilchen einen Einfluss auf ihre Entstehung einräumen, da ja letztere der ersteren vorangeht.

In den Considérations sur les forces chimi-

ques*), welche sehr feine Bemerkungen über Molecularvorgänge enthalten und leider ein Fragment geblieben sind, kommt deshalb *Gay-Lussac* zur Annahme, dass dieser Austausch der Bestandtheile zwischen den Molecülen aller Salze, auch wenn sie in der Lösung bleiben, vor sich gehen.

Ce principe d'indifférence de permutation (d'équipollence) établi, heisst es daselbst S. 431, les décompositions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange de deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatibilité etc. sera plus prononcée pour les nouveaux sels, [**566**] que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.

Alle zusammengesetzten Körper, welche als gute Leiter des Stromes auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren.[16])

In den Erscheinungen der Chemie wird uns der Austausch blos zwischen verschiedenartigen Molekülen zugänglich. Die Elektrolyse bietet den grossen Vortheil, ihn zwischen gleichartigen Molekülen verfolgen zu können.

§ 66.

Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektricität diesen Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich constituirte Körper zeigen.[17]) Wir vermissen nämlich diesen Austausch bei denjenigen zusammengesetzten Stoffen, welche den Strom isoliren, entweder vollständig, oder sehen ihn nur unter besonderen Bedingungen sich einstellen.

Die nichtbasischen Oxyde, sowie die äquivalenten Verbindungsstufen ihrer Radicale mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel sind vortreffliche Belege für unsere Behauptung.

---

*) Ann. d. chim. et d. phys. Sér. II, Tom. 70, p. 407.

Faraday hat zuerst auf die ihnen gemeinsame Isolation des galvanischen Stromes aufmerksam gemacht, welche vor ihm blos bei einzelnen derselben von *Davy* und *De la Rive* bemerkt worden war. Er fand die flüssige wasserfreie Schwefelsäure, die geschmolzene Borsäure, den Jodschwefel, Realgar, Auripigment, $AsCl_3$, $SnCl_2$, SnJ_2 und die Chloride von Schwefel, Phosphor, Kohle nicht leitend. Schwefelkohlenstoff, condensirte Kohlensäure und schwefelige Säure können hinzugefügt werden. Ohne Zweifel verhalten sich flüssige wasserfreie Salpetersäure, Untersalpetersäure, Stickoxydul in gleicher Weise.

Ich kann nicht mit *Faraday* annehmen, dass diese Verbindungen deshalb isoliren, weil ihre Bestandtheile nicht nach gleichen Aequivalenten verbunden sind. Denn einmal sind manche Aequivalentzahlen der Chemiker mehr oder weniger [**567**] willkürlich; sodann trifft jener Umstand bei einigen ein, ohne dass sie deshalb als Leiter erscheinen, und endlich besitzen mehrere basische Verbindungen von entschieden elektrolytischem Charakter ihre Elemente ebenfalls nicht in jenem Verhältnisse. Dass wir mit *Gerhardt* ihre Formeln in dieser Weise umschrieben, ändert ja die Sache selbst nicht ab.

Ich suche den inneren Grund darin, dass sie nicht mit den basischen Verbindungen und unter einander den Austausch der Bestandtheile zeigen, dass ihre Moleküle dieses Austausches unfähig sind. Einige Beispiele werden diesen Gesichtspunkt klarer hervortreten lassen.

Ich habe mich überzeugt, dass die wasserfreie geschmolzene Chromsäure CrO_3 den Strom von fünf *Grove*'schen Elementen für ein empfindliches Galvanometer mit astatischer Nadel vollständig isolirt, wenn die geringste Schicht die Platindrähte trennt. Ebenso isolirend verhält sich Chromoxychlorid CrO_2Cl.

Unsere früheren Elektrolysen lehren, dass Chromsäure in den Verbindungen mit basischen Oxyden vom Strome nicht zersetzt wird. Verbindungen der Chromsäure mit Säuren sind unbekannt. Bei dem Zusammenkommen der chromsauren Salze mit anderen Salzen tritt nie eine Spaltung der Chromsäure ein.

Vergleichen wir damit das Verhalten des Uranoxyds $ƟO_3$ und des Uranoxychlorides $ƟO_2Cl$, Verbindungen, deren Formeln ganz analoge sind. Das Uranoxychlorid leitet im geschmolzenen Zustande und wird, wie in der wässrigen Lösung, in Cl und $ƟO_2$ zersetzt. Dieselbe Spaltung erleidet es gegen salpetersaures Silberoxyd. Das schwefelsaure Uranoxyd giebt mit Chlorbarium schwefelsauren Baryt und Chloruranyl. Es zeigt

hier den Austausch von ($SO_3 + O$) und UO_2, den auch der Strom veranlasst. Könnten wir UO_3 schmelzen, so würde es als Leiter sich zeigen und in O und UO_2 zerfallen.

Die Molybdänsäure MoO_3 wird in der Glühhitze flüssig. Um ihrer Reinheit und der Abwesenheit von basischen [**568**] Oxyden sicher zu sein, wurde dieselbe in Platingefässen vorher sublimirt und dann erst in einem kleinen Platintiegel geschmolzen. Sie leitet den Strom und liefert am positiven Platindrahte Sauerstoff, während die Umgebung des negativen sich dunkler färbt. Es liess sich nicht ermitteln, ob sie in O und $\frac{Mo}{3}$, oder in O und MoO_2 zerfällt. Von der Molybdänsäure kennen wir Verbindungen mit Säuren, z. B. mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, in denen sie als Basis auftritt. *Rose* hat ein Molybdänoxychlorid MoO_2Cl nachgewiesen, welches leider nicht schmelzbar ist, sondern schon vor dem Flüssigwerden sich verflüchtigt. Das Salz wird vom Wasser zersetzt und die Flüssigkeit von Molybdänsäure milchig. Ohne Zweifel erfährt schwefelsaure Molybdänsäure dasselbe Loos und ich musste deshalb von einer Elektrolyse Abstand nehmen. In den Verbindungen, welche die Molybdänsäure mit den Alkalien eingeht, wird die Spaltung das Alkali treffen.

Die Vanadinsäure VO_3 schmilzt auch in der Glühhitze und wird sich wahrscheinlich wie die Molybdänsäure zeigen. Ich konnte nicht die Zeit für die Darstellung reiner Präparate gewinnen.

Antimonoxyd SbO_3 und Wismuthoxyd BiO_3 leiten im geschmolzenen Zustande und werden zersetzt. Bei ersterem unterbricht sich der Strom bald, indem festes antimonsaures Antimonoxyd an der Anode entsteht. Letzteres ist im Platintiegel sehr schwer zu behandeln, weil derselbe durch die geringste Quantität metallischen Wismuths zerstört wird. In Glas und Porcellan wirkt das Oxyd zu sehr als Flussmittel. Das wasserfreie flüssige Antimonchlorid lieferte mir kein bestimmtes elektrolytisches Resultat, indem es ausserordentlich schlecht leitet. Vielleicht wird geschmolzenes Wismuthchlorid oder Jodid eine Wägung der Ionen gestatten, als welche ich Cl und $\frac{Bi}{3}$ erwarte. Die Elektrolyse der Lösungen der Antimon- und Wismuthsalze kann keinen Aufschluss geben, weil sie bekanntlich vom Wasser [**569**] zersetzt werden. *Matteucci* und *E. Becquerel* haben freilich keinen Anstand genommen, die Lösung des Antimonoxydes

in Salzsäure dem Strome zu unterwerfen und das reducirte Metall $\left(\frac{Sb}{3}\right)$ als eine primäre Wirkung desselben zu betrachten.

Der elektrolytische Charakter von Wismuthoxyd, Antimonoxyd, Molybdänsäure, Uranoxyd, Eisenchlorid, Kupferoxydul ist mit der Annahme von *Faraday* nicht in Einklang zu bringen, während diese Verbindungen schöne Belege meiner Auffassung abgeben.

Eben so lehrreich sind die Verbindungen, welche die Alkoholradicale Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. mit den früher aufgezählten Anionen bilden. Die Chemiker haben bekanntlich geschwankt, ob diese Körper zu den Salzen zu zählen sind, da bei denselben, sie mögen in Wasser oder Alkohol gelöst sein, die doppelten Zersetzungen gegen andere Salze gewöhnlich ausbleiben. Der Austausch tritt meistens erst bei höherer Temperatur ein. Alle diese Verbindungen sind aber Isolatoren für unsere Galvanometer, die stärkste galvanische Batterie bewirkt keine wahrnehmbare Zersetzung.

Das Verhalten, welches Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid gegen den Strom beobachten, wird von der herrschenden Theorie über die Elektrolyse nicht erwartet. Die drei ersten Verbindungen schmelzen bekanntlich leicht im wasserfreien Zustande, leiten aber alsdann, wie *Faraday* zuerst fand, die Elektricität so schlecht, dass die Zersetzungsproducte kaum qualitativ erkannt werden können. In den Versuchen, welche *Beetz* *) mit geschmolzenem Jodid anstellte, schied der Strom einer sechspaarigen Zinkeisensäule in 14 Stunden im gleichzeitig eingeschalteten Voltameter blos 0,162 g Silber ab. Unsere Salze lösen sich, mit Ausnahme des Jodid, noch gut in Wasser, vermindern aber den Widerstand desselben so wenig, dass [**570**] an eine quantitative Bestimmung der elektrolytischen Verhältnisse nicht gedacht werden kann.

Es liegen uns hier zusammengesetzte Körper vor, welche ihre beiden Elemente nach einfachen Aequivalenten enthalten, welche von den meisten Metallen zersetzt werden, und in denen daher die heutige Chemie eine relativ schwache Verwandtschaft voraussetzt. Dennoch trotzen sie in obiger Weise dem Strome, dem Bezwinger der Kaliumsalze, dem keine Verwandtschaftskraft nach der gewöhnlichen Auffassung widerstehen soll.

---

*) *Pogg.* Ann. Bd. 92, S. 459.

Das Räthsel löst sich sogleich, so wie wir die Zersetzungen der doppelten Wahlverwandtschaft mit ihnen hervorbringen wollen. Da finden wir, wie die Sauerstoffsäuren, welche als die stärksten betrachtet werden, weder in verdünntem, noch in concentrirtem Zustande, weder in der Kälte, noch in der Wärme dieselben zerlegen und keinen Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff, ja nicht einmal Blausäure austreiben. Die Sauerstoffsalze des Quecksilberoxydes werden im neutralen Zustande sämmtlich vom Wasser zersetzt und liefern die bekannten schwerlöslichen basischen Verbindungen. Wir können aber die wässrigen Lösungen unserer Haloïdsalze mit beliebigen Sauerstoffsalzen versetzen und erhitzen, ohne eine Veränderung wahrzunehmen. Der Austausch der Bestandtheile der Moleküle stellt sich nicht ein. Phosphorsaures Natron, Oxalsäure und lösliche oxalsaure Salze geben in den sauren Lösungen des Quecksilberoxydes sogleich Niederschläge. Bei den Haloïdsalzen bleiben sie aus. Die Lösung von Quecksilbercyanid giebt mit salpetersaurem Silberoxyd kein Cyansilber, sondern es krystallisirt das von *Wöhler* entdeckte Doppelsalz $2CyHg + NO_5AgO$ heraus. Eine analoge Verbindung liefert chromsaures Kali $2CyHg + CrO_3KO$, ohne dass ein Austausch der Ionen sich einstellt.

In anderen Fällen tritt freilich die doppelte Zersetzung ein. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit der Lösung des HgCl und HgBr Chlor- und Bromsilber. Ebenso zersetzt [**571**] Kalihydrat die letztgenannten Haloïdsalze und giebt den Niederschlag von Quecksilberoxyd. Das HgCl und HgBr zeigen gegen die Jodmetalle den Austausch der Bestandtheile, und Quecksilbercyanid, welches den Sauerstoffsäuren trotzt, wird von ClH, BrH, JH, ja von SH leicht zersetzt und liefert die dort vermisste Blausäure. Die Chemie vermag uns nicht zu erklären, warum der Austausch in dem einen Falle erfolgt, in dem anderen ausbleibt. Da jene Salze den Austausch unter einander zeigen, so wird die Ursache zuletzt in der Beschaffenheit der Quecksilberverbindungen zu suchen sein. In einzelnen Fällen werden die Hindernisse, welche hier bestehen, durch die Beschaffenheit der anderen Moleküle noch überwunden, in den meisten geschieht es nicht.

Dieser Schwierigkeit geht aber der grosse Leitungswiderstand des Chlorides, Bromides u. s. w. parallel, während das Chlorür und Bromür des Quecksilbers, als basische Verbindungen, leicht vom Strome zersetzt werden.

Bei den Versuchen, welche ich mit Platinchlorid und Goldchlorid angestellt, zeigte sich in der Lösung derselben stets freie Salzsäure. Es war dies für meine Zwecke zu bedauern, da diese Verbindungen sich sonst wie das Chlorid des Quecksilbers verhalten hätten. Ihre Lösungen würden einen ähnlichen grossen Widerstand gezeigt und das interessante Schauspiel geboten haben, wie der Strom gerade die schwächsten Verwandtschaftskräfte, welche bei den Metallen vorkommen, nicht zu überwinden vermag. *H. Rose* *) hat für ihre Lösungen ähnliche Anomalien aufgeführt, wie sie vorher mitgetheilt wurden.

Die Spaltung, welche die Doppelsalze vom Strome erfahren, zeigt vielleicht am deutlichsten, von welchem Momente die elektrolytische Natur bedingt wird. Wir sahen bei denselben die Ionen der Alkalisalze, welche die stärkste Verwandtschaftskraft nach der heutigen Chemie fesselt, sich trennen, und die schwächsten Verbindungen, wie $CyAg$, $PtCl_2$, $HgCl$, $AuCl_3$ daneben unzerlegt bleiben. Dieselbe [**572**] Spaltung ist dem Chemiker aus jeder Zersetzung der doppelten Wahlverwandtschaft, welche die Doppelsalze veranlassen, geläufig. Bei der Elektrolyse erwartete man sie aber so wenig, dass selbst da, wo ihre Folgen vollständig beobachtet waren und nicht anders erklärt werden können, Niemand auch nur die Möglichkeit ausgesprochen hat. Die Verbindung, welche mit dem Alkalisalz vereinigt ist, mag, wie Jodcadmium, im freien Zustande ein Elektrolyt sein; hier bietet sie dem stärksten Strome Trotz.

§ 67.

Nachdem die erörterten Thatsachen vorliegen, halte ich mich berechtigt, das Wesen der Elektrolyse in den Molekularvorgang zu verlegen, welcher nach *Bergmann* von der doppelten Wahlverwandtschaft bewirkt wird.

Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie. Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen ihrer Moleküle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molekularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen.[18]) Je nachdem dieser Austausch in den verschiedenen

*) Ausführl. Handbuch der analytischen Chemie Bd. I, S. 197 u. 233.

Elektrolyten bei derselben veranlassenden Ursache schneller oder langsamer vor sich geht, werden, wie ich glaube, die verschiedenen Leitungswiderstände hervorgerufen. Ich hoffe, in dem Nachtrag zu meinen elektrochemischen Arbeiten diesen Zusammenhang durch eine Anzahl Widerstandsmessungen bestimmter darlegen zu können, als es mir jetzt möglich ist. Die hier bestehenden Unterschiede machen sich in den chemischen Erscheinungen erst geltend, wenn sie ausserordentlich gross sind. Für alle Elektrolyte, bei welchen wir in der Chemie den Austausch theilweise oder vollständig vermissen, stellt sich ein solches Verhältniss heraus.

Der grosse Leitungswiderstand des reinen Wassers rührt ebenfalls daher, dass der Austausch von Wasserstoff und Sauerstoff sehr schwierig unter den Molekülen vor sich geht; denn die Resultate, welche die wässrigen Lösungen der untersuchten Elektrolyte ergaben, sind, wie bereits hervorgehoben, [**573**] nur möglich, wenn die Salze unzerlegt in der Lösung enthalten sind, mit anderen Worten, wenn der Austausch zwischen den Ionen des Salzes und des Wassers so gut wie fehlt. Wäre er vorhanden, so lägen ja sehr verschiedenartige Moleküle, Säurehydrate, basische Oxyde, Salze und Wasser dem Strome vor und würden sehr verwickelte Theilungen desselben veranlassen. Da die Salze den Austausch unter einander zeigen, so haben wir den Grund, wie bei dem Chloride, Cyanide des Quecksilbers, in der Beschaffenheit der Wassermoleküle zu suchen.

Aus den Erscheinungen der Chemie lässt sich das Fortbestehen der gewöhnlichen Salze in der Lösung blos vermuthen, nicht beweisen. Man ist bekanntlich auch nicht einig, bei welchen Verbindungen die Zersetzung eintritt, sobald sie sich nicht durch einen Niederschlag oder eine Gasentwickelung geltend macht. Die Elektrolyse lässt hierüber keinen Zweifel, wie ich bei Zinnchlorid § 35 nachgewiesen habe.

Es scheint mir sehr beachtenswerth, dass die Moleküle des Wassers mit den meisten isolirenden Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen unter bedeutender Wärmeentwickelung sich zersetzen, Wasserstoffsäuren und die Hydrate von Sauerstoffsäuren bilden.

Kommt dagegen eine Wasserstoffsäure und die Sauerstoffverbindung eines basischen Radicals zusammen, so geht gerade der entgegengesetzte Vorgang, die Bildung des Haloïdsalzes und des Wassers, und zwar ebenfalls unter Wärmeentwickelung vor sich. Bei der Mischung zweier neutralen Salzlösungen wird

eine Erwärmung nicht beobachtet, so lange kein Niederschlag entsteht.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff ist nicht die einzige, welche einen so grossen Widerstand besitzt und, gepaart mit sauren Oxyden, so leicht vom Strom zersetzt wird. Es wiederholt sich diese Erscheinung bei der Blausäure. Sie wird ebenso schwer, wie das Wasser, zerlegt: gepaart dagegen mit Eisencyanür und anderen Cyanmetallen, wird sie leicht vom Strome gespaltet. Die Blausäure [**574**] vermag nicht die Sauerstoffsalze zu zerlegen, Kohlensäure auszutreiben. Die Eisenblausäure theilt dagegen das Verhalten der gewöhnlichen Säurehydrate.

Die Leitungswiderstände der Elektrolyte werden in entgegengesetzter Weise, wie diejenigen der Metalle, von der Wärme verändert. Sie erscheinen sämmtlich kleiner in höherer Temperatur und weisen dadurch auf eine Erleichterung des Austausches hin.

Der Widerstand der Lösungen muss nicht allein von der Natur des Salzes, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie von der Concentration abhängen. Diese Verhältnisse lassen sich erst mit Erfolg näher erörtern, wenn eine Anzahl passend gewählter Widerstandsbestimmungen vorliegt.

§ 68.

In meinen elektrochemischen Arbeiten wollte ich mir den unbefangenen Standpunkt des Beobachters wahren und benutzte deshalb mit Vorliebe die *Faraday*'sche Nomenclatur, welche nur thatsächliche Verhältnisse ausdrückt und nichts Hypothetisches über unbekannte Kräfte und Fluida einschliesst. Ich versuche nicht den Molekularvorgang, welcher in der Elektrolyse und doppelten Wahlverwandtschaft sich geltend macht, tiefer zu ergründen, und bin weit entfernt, mich an eine Theorie desselben, die mehr oder weniger eine Theorie der chemischen Processe überhaupt sein würde, zu wagen. Ich halte jedoch, und dieser Ueberzeugung möchte ich Ausdruck geben, ich halte das Studium der Elektrolyse sehr geeignet, eine bestimmtere und richtigere Auffassung der chemischen Erscheinungen anzubahnen. Der Molekularvorgang bietet sich hier in der einfachsten und deshalb günstigsten Weise der Forschung dar, weil er, wie schon bemerkt, zwischen gleichartigen Massentheilchen [illegible] sich geht.

In der That lassen die quantitativen Bestimmungen der chemischen Verhältnisse bei der Elektrolyse, wie ich sie in meinen Mittheilungen versucht, bereits eine Seite desselben hervortreten, welche in den gewöhnlichen chemischen Erscheinungen [575] der Beobachtung nicht zugänglich wird, und über einen Cardinalpunkt der Chemie, wie ich glaube, entscheidet.

Ich nehme hier die im § 6 angeregte Frage auf, welche nicht länger umgangen werden kann.

Wenn in der Elektrolyse keine Umwandlung der Stoffe eintritt, so lässt sich die Thatsache, dass die Ionen des Salzes an den Elektroden vermehrt und vermindert werden, ohne dass die mittleren Schichten der Lösung eine Aenderung in der quantitativen Zusammensetzung erfahren, nur begreifen, wenn erstere an den Theilchen des Lösungsmittels sich vorbeibewegen, ohne sie zu zersetzen. Die Verhältnisse der Ueberführung treten bei keinen Verbindungen so unzweideutig hervor, wie gerade bei den Kaliumsalzen, wo sie fast unabhängig von der Concentration der wässrigen Lösung bleiben.

Bewegen sich aber Kaliumtheilchen in Entfernungen von ihren Anionen, welche sehr gross sind gegen ihre Abstände von dem nächsten Wasseratome, und lassen letzteres unzersetzt, nimmt ferner die Intensität der chemischen Kraft nach höheren Potenzen der Entfernung, wie der zweiten, ab, so können hier nicht mehr die Verwandtschaftsverhältnisse bestehen, welche wir im freien Zustande der Körper finden.

Die Chemiker gehen in ihren Grundanschauungen gegenwärtig sehr auseinander. *Berzelius**) denkt sich den stärksten elektropositiven Körper, das Kalium, vereinigt mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer grösseren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direct von keiner anderen Kraft, als der des elektrischen Stromes überwunden. Das »Vereinigungsstreben ist eine Folge der elektrischen Relationen der Atome, wobei sie sich mit entgegengesetzten vorherrschenden Polen einander anziehen und sich, wenn sie sich in frei beweglichem Zustande befinden, zusammenlegen und einander mit [576] derselben Art von Kraft festhalten, wie die ist, womit zwei Magnete mit entgegengesetzten Polen zusammenhaften, von welcher grossen Kraft uns die sogenannten Elektromagnete so staunenerregende Beweise gegeben haben.«

*) Lehrbuch I, S. 106.

»Die Verwandtschaft,« so beginnt *Bunsen* die dritte Abhandlung der photochemischen Untersuchungen*), »oder die Kraft, welche die Theile substantiell verschiedener Körper zu einer Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Grösse nach unabänderlich Gegebenes, das, wie alle Kräfte und wie die Materie selbst, weder zerstört noch erzeugt werden kann. Es ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt und die er unter anderen Umständen wieder verliert.«

Darnach ist die chemische Vereinigung zweier Körper nur ein einfaches Phenomen der Anziehung zwischen je zwei ihrer Theilchen. Die denselben innewohnenden Kräfte bewegen sie in grössere Nähe zu einander und halten sie daselbst zusammen.

»Nach dieser Vorstellungsweise wird die bei chemischen Processen entstehende Wärme die Quantität der lebendigen Kraft sein, welche durch die bestimmte Quantität der chemischen Anziehungskräfte hervorgebracht werden kann.« *Helmholtz*, Erhaltung der Kraft S. 32.

Diese Auffassung wird aber entschieden von anderen Forschern zurückgewiesen. Dieselben erklären sich zwar nicht weiter über das Wesen des chemischen Processes, stellen aber bestimmt in Abrede, dass die sogenannten Verwandtschaftsverhältnisse, wie sie die freien Körper zu einander zeigen, für die Erscheinungen, welche dieselben Stoffe in ihren Verbindungen veranlassen, maassgebend sind. *Davy* und *Dulong*, so wie alle Anhänger der Binartheorie der Salze nehmen diesen Standpunkt ein. *Gerhardt* hielt ihn ebenfalls in seinen Speculationen fest, wie seine eigenen Worte darthun mögen**):

[**577**] »Es versteht sich von selbst, dass ich, wenn ich von einem Radical spreche, damit keinen Körper bezeichnen will von der Form und den Eigenschaften, die er im isolirten Zustande hätte, sondern ich unterscheide einfach die Beziehung, nach welcher gewisse Elemente oder Gruppen von Elementen sich substituiren, oder aus einem Körper in den anderen übergehen. Uebrigens zeigt die oberflächlichste Beobachtung, wie gross der Unterschied ist zwischen einem Element, wie es sich in freiem Zustande zeigt, und demselben Element, wenn es eine Verbindung eingegangen; es wird Niemanden einfallen, die chemischen Eigenschaften der schwarzen Kohle oder des Diamanten

*) *Pogg.* Ann. Bd. 100, S. 481.

**) Lehrbuch d. organ. Chem. Bd. IV, S. 606.

mit denen des Kohlenstoffes identificiren zu wollen, wie er in jenen Tausenden der sogenannten organischen Verbindungen vorkommt; die gewöhnlichste Logik zwingt zu derselben Unterscheidung bezüglich des Chlors und des Wasserstoffs, und im Allgemeinen rücksichtlich aller einfachen und zusammengesetzten Körper.«

In den Isomerien finden wir nicht nur die physikalischen Eigenschaften desselben chemischen Stoffes, sondern auch die Verwandtschaftsäusserungen geändert. Der gewöhnliche Phosphor reducirt die Salze des Kupfers, des Silbers und anderer Metalle; der rothe ist indifferent. Das Ozon scheidet Jod, Brom aus den Salzen; der gewöhnliche Sauerstoff vermag es nicht. Diese Unterschiede in dem Verhalten sind von verschiedenen Wärmeverhältnissen bedingt, die sich stets, wo die Umwandlung eines isomerischen Zustandes in einen anderen vor sich geht, geltend machen. In einer Notiz über die Allotropie des Selens*) zeigte ich, dass der gewöhnliche farblose Phosphor eine grössere Wärmemenge enthalten müsse, wie der rothe, und dieselbe beim Uebergang in letzteren verliere. *Silbermann* und *Favre* fanden wirklich einige Zeit nachher die Verbrennungswärme des farblosen Phosphors beträchtlich über $\frac{1}{6}$ höher, wie diejenige des rothen, nämlich 5953 Wärmeeinheiten für ersteren und blos 5070 für letzteren. [**578**] Könnten wir Ozon in grösserer Menge darstellen, so würden wir eine Wärmeentwickelung bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff und eine grössere Verbindungswärme wie bei letzterem beobachten.[19])

Unsere Kenntnisse über die Isomerien der Körper sind noch ganz und gar fragmentarisch, und ohne prophetische Gaben in Anspruch zu nehmen, darf man der Chemie nach dieser Seite grosse Entdeckungen vorhersagen. Wie dürftig aber auch die jetzt zu Gebote stehenden Thatsachen sind, sie genügen, um zu zeigen, dass der chemische Process noch etwas Anderes, als ein blosses Anziehungsphänomen im Sinne *Newton*'s sein muss. Da nämlich die Phosphorsäure, welche aus dem rothen Phosphor entsteht, absolut identisch ist mit derjenigen, welche der gewöhnliche liefert, so können doch nicht beide Verwandtschaftskräfte den Phosphor in dieselbe begleiten. *Berzelius***) wollte wirklich die allotropischen Zustände der Elemente in die Verbindungen übergehen lassen und bemühte sich, die Isomerien

*) *Pogg.* Ann. Bd. 84, S. 219.
**) *Pogg.* Ann. Bd. 61, S. 1.

der letzteren auf diesen Umstand zurückzuführen. Ich glaube nicht, dass diesen Speculationen die thatsächlichen Verhältnisse entsprechen.

Wir dürfen nicht übersehen, dass chemische Verbindungen vorliegen, welche bei der Zersetzung eine bedeutende Wärmeentwickelung zeigen, trotz der Vergasung, welche gleichzeitig die Bestandtheile erleiden: letztere müssen daher sehr beträchtliche Wärmemengen binden, wenn sie mit einander sich vereinigen.

Erwägen wir diese Verhältnisse, so werden wir unser Urtheil über das Wesen des chemischen Processes suspendiren und *Faraday* beipflichten, dass nach unserem heutigen Wissen blos das Gewicht der Stoffe in den Verbindungen als unverändert zu erkennen ist.

Sobald wir die Zustände, welche die Stoffe isolirt und in den Verbindungen besitzen, unterscheiden, verlieren die Resultate meiner Arbeiten das Widerstrebende, welches manche Forscher darin gefunden. Sie zeigen sich in vollkommener [579] Uebereinstimmung mit den Erfahrungen der Chemie und lassen wenigstens die Möglichkeit, eine wirkliche Theorie derselben vorzubereiten, durchblicken. Wir wundern uns nicht mehr, dass die Kalisalze millionenmal leichter vom Strome zersetzt werden, als das Wasser, das sie leichter spalten, als die meisten anderen Salze. Denn diese Verhältnisse beutet der Chemiker fast in jedem seiner Versuche aus. Er war so gewöhnt, an den Processen in der wässrigen Lösung nur die Salze sich betheiligen zu sehen, dass er nicht wenig staunte, wie zuerst eine Einwirkung des Wassers auf die Resultate der doppelten Wahlverwandtschaft bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron beobachtet wurde. Dieselben Vorgänge machen bei der Elektrolyse gerade den entgegengesetzten Eindruck: man sucht nach der Zersetzung des Wassers, während blos Salze derselben unterliegen.

Das Studium der Leitungswiderstände halte ich für ein grosses Bedürfniss der Chemie;[20] wir gewinnen dadurch ein Maass für die Spaltbarkeit der verschiedenen Salze, für ihre basischen und sauren Eigenschaften, welche wesentlich von derselben abhängen. Die herrschende Verwandtschaftslehre kann keine Erklärung der doppelten Zersetzung geben und hat überhaupt, wenn wir aufrichtig sein wollen, nur dadurch Dienste geleistet, dass sie die Wissenschaft gegen die Uebereilungen der Alchemisten schützte. Eine neue Thatsache ist aus derselben nicht hervorgegangen.

Man hält sie gewöhnlich für unentbehrlich, um von den Fällen der einfachen Wahlverwandtschaft, in welchen ein freier Körper einen verbundenen ausscheidet und substituirt, Rechenschaft zu geben. Diesen Thatsachen verdankt sie ihren Ursprung, ist aber nur eine sehr mangelhafte und unbestimmte Umschreibung derselben.

Der Apparat, welcher in *Pogg.* Ann. Bd. 98, Fig. 3, Taf. I *) abgebildet und mir so nützlich gewesen ist, eignet sich sehr gut, um diesen Vorwurf zu begründen und zu veranschaulichen. Wir nehmen zur Anode im Gläschen *A* eine amalgamirte Zink- oder Cadmiumplatte, füllen dasselbe [**580**] nebst dem Gefässe *B* mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium, während *C* eine verdünntere Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes und die Kathode aus einem dieser Metalle erhält. Es entsteht dadurch ein *Daniell*'sches Element von anderer, als der gewöhnlichen Form, in dem sich die Flüssigkeiten sehr langsam mischen. Der Strom desselben, welcher nach der Verbindung der beiden Pole entsteht, ist zwar durch die Länge der flüssigen Leiter sehr geschwächt, aber sehr constant, und wird für wissenschaftliche Arbeiten manchmal gute Dienste leisten.

Für das Kupfer oder Silber, welches auf der Kathode sich ansetzt, wird genau ein Aequivalent Zink oder Cadmium gelöst. Da die Flüssigkeit am positiven Pol ungetrübt bleibt, so treten diese Metalle mit einem Aequivalent Chlor in Verbindung. Es wird nicht das Wasser, wie man vielleicht allgemein annimmt, zersetzt, sondern die Verhältnisse sind genau dieselben, wie in meinen früheren Versuchen, wo blos ein stärkerer Strom die Vorrichtung durchfloss. Durch die quantitative Analyse kann man sich überzeugen, dass 0,485 des Aequivalentes Kalium aus dem Gefässe *A* wandert und 0,515 des Aequivalentes Chlor hineintritt.

Alle Metalle, welche in der elektrischen Spannungsreihe elektropositiver als Kupfer oder Silber sind, substituiren hier das Kalium. Letzteres wird nämlich nicht frei, sondern verdrängt an der Grenzfläche mit der zweiten Lösung das Kupfer und Silber aus der Verbindung. Wir können das Wasser ganz ausschliessen, das Zink oder Cadmium mit feuerflüssigem Chlorkalium, das Silber mit geschmolzenem Chlorsilber umgeben und erhalten dasselbe Resultat. Wenn die gewöhnliche chemische Theorie des Galvanismus noch durch Beispiele wider-

*) Fig. 8 der ersten Hälfte.

legt werden müsste, so könnte die Contacttheorie jene Combination als treffliches experimentum crucis benutzen.

Taucht die Elektrode von Kupfer oder Silber in das Chlorkalium, in welchem Zink oder Cadmium sich befindet, so stellt sich sogleich der Gegenstrom ein, und der primäre [581] sinkt fast auf Null. Die letztgenannten Metalle bleiben so gut wie unverändert und verhalten sich, wie wenn sie allein in der Flüssigkeit wären.

In unserem *Daniell*'schen Elemente ist die Gesammtwärme, welche der Strom erregt, gleich der Wärmemenge, die bei der Bildung des Chlorzinks oder Chlorcadmiums frei wird, vermindert um diejenige, welche zur Reduction des Chlorsilbers nöthig war. Darin bestehen ja die einzigen Veränderungen, welche derselbe hervorbringt. Der Erfolg der chemischen Processe, welche der einfachen Wahlverwandtschaft zugeschrieben werden, ist daher bedingt von der Wärmemenge, welche die Aequivalentgewichte der Körper im isolirten Zustande mehr enthalten, wie im verbundenen. Soll ein gegebener Stoff einen anderen in einer Verbindung substituiren und letzteren in den isolirten Zustand versetzen, so darf das Wärmeäquivalent des ersteren nicht kleiner sein, wie das des letzteren. Es bedingt die sogenannte Verwandtschaft, und von ihm wird die elektromotorische Kraft des galvanischen Stromes abhängen. [21])

Diese Verbindungswärme kann aber nur zum kleinsten Theil als chemische Spannkraft gedacht werden; denn tritt die Zersetzung der flüssigen Verbindungen unter solchen Verhältnissen ein, wo die Bestandtheile nicht die Eigenschaften des isolirten Zustandes annehmen, so ist die Zersetzbarkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit proportional und steht in gar keiner Beziehung zur Verbindungswärme.

Die Arbeit, welche der Strom bei der Elektrolyse verrichtet, wenn die Ionen an den Elektroden frei werden, und welche durch die Polarisation angezeigt ist, wird nur zum allerkleinsten Theil auf die Trennung verwendet. Dieselbe dürfte vielleicht fast ganz darin bestehen, dass den Ionen der Zustand der Bewegung zurückgegeben, ihre Moleküle mit der lebendigen Kraft wieder versehen werden, welche sie im isolirten Zustande besitzen, und von welcher ihre Eigenschaften abhängen. Die meisten zusammengesetzten Ionen, welche wir in unseren Versuchen gefunden, bestehen im isolirten Zustande nicht fort. Die Isomerien, an deren [582] Studium wir grosse Erwartungen knüpfen dürfen, stellen die ausserordentlich wichtige Thatsache

fest, dass dieselbe chemische Materie verschiedene Wärmemengen binden kann und in diesen Zuständen eine verschiedene Verwandtschaft äussert und mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften versehen ist.

Die erörterten Verhältnisse scheinen mir vielfach und sogar von wissenschaftlichen Autoritäten nicht unterschieden und in ihren Untersuchungen ausser Acht gelassen zu sein. *Weber* und *Kohlrausch* hatten sich die wichtige Aufgabe gestellt, die Elektricitätsmenge, welche den Querschnitt des Leiters bei der Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit durchfliesst, nach mechanischem Maasse zu messen. Sie entluden zu dem Ende eine leydener Flasche, welche eine in diesem Maasse gemessene Elektricitätsmenge enthielt, durch ein System von Leitern, zu welchen der Draht der Tangentenbussole, die Erde und zwei lange mit Wasser gefüllte U-förmige Röhren gehörten. Die Erde sowie die Wassersäulen leiten aber die Elektricität nur elektrolytisch; Wasserstoff und Sauerstoff werden frei und bedingen Polarisationsverhältnisse, deren störende Einwirkung auf den Versuch unberücksichtigt blieb. Mir scheint, dass unsere heutigen Kenntnisse nicht hinreichen, letztere zu ermitteln, und dass die Ablenkung der Tangentenbussole verschieden ausfallen muss, wenn die gleichstark geladene leydener Flasche durch Systeme von Leitern, in denen die Anzahl der Wassersäulen variirt, entladen wird. Denn findet letzteres nicht statt, so werden wir mit der kleinsten Elektricitätsmenge unendlich grosse Quantitäten Wasser zersetzen können, indem wir in die Bahn derselben unendlich viele Röhren einschalten.

Bei der Anwendung des Resultates, welches jene Forscher gefunden, auf die Elektrolyse wurde eine Widerstandsbestimmung der verdünnten Schwefelsäure, welche auf 1 Theil Schwefelsäure ungefähr 9 Theile Wasser enthielt, von ihnen zu Grunde gelegt und vorausgesetzt, dass die Leitung des Stromes von den Wassertheilchen und nicht von den Theilchen des Schwefelsäurehydrates vollzogen [**583**] wurde. Diese Annahme ist mit den quantitativen Ergebnissen meiner elektrolytischen Bestimmungen nicht zu vereinigen.

Das Räthsel, welches im chemischen Processe der Forschung vorliegt, wird noch grosse Mühen und Arbeiten in Anspruch nehmen. In den elektrolytischen Vorgängen sind die Schlingen des geschürzten Knotens deutlicher zu erkennen. *Clausius* glaubt denselben durch seine Theorie zu lösen, während er ihn, wie mir scheint, nur zerhaut. Die Einwände, welche ich dagegen er-

heben musste, sehe ich durch die Erwiderung*) nicht entkräftet.

Bei der Elektrolyse erkennen wir auf das Bestimmteste, wie der elektrische Strom von den ponderablen Theilchen gebildet wird, da die Anzahl der jeden Querschnitt in der Zeiteinheit durchlaufenden Ionen proportional mit seiner Intensität ist. Die herrschende Elektricitätstheorie knüpft daher die elektrischen Fluida auf das innigste an die Ionen des Elektrolyten, lässt jedes Anion und Kation mit derselben Menge negativer und positiver Elektricität verbunden sein. Eine Bewegung der Elektricitäten wird so ohne Bewegung der Ionen unmöglich. Diese ponderablen Theilchen mit ihren elektrischen Atmosphären vertreten hier die elektrischen Theilchen selbst, welche im metallischen Leiter vorausgesetzt sind.

Um den stationären Strom, bei welchem jeder Querschnitt von derselben Elektricitätsmenge durchflossen wird, in Einklang mit der Theorie der elektrischen Fluida, deren Theilchen sich nach dem *Newton*'schen Gesetze unter einander abstossen und anziehen, zu bringen, muss freie Elektricität auf der Oberfläche der Leiter in bestimmter Weise angenommen werden, welche die verbundenen Elektricitäten im Innern, in entgegengesetzter Richtung zu einander, in Bewegung setzt. Die freie Elektricität an der Oberfläche ist bei dieser Theorie den elektrolytischen Leitern nicht weniger nothwendig als den metallischen. Für letztere allein war sie zunächst von *Kirchhoff* vorausgesetzt. *Clausius* statuirt sie, [**584**] als sich von selbst verstehend, für erstere. Allein es ist zu beachten, dass die Theorie, um den Thatsachen gerecht zu werden, für die elektrischen Theilchen im Elektrolyten die hier mit denselben untrennbar verbundenen Ionen substituirt hat. Letztere müssten daher auch an der Oberfläche erscheinen und die Wirkung auf das Innere ausüben. Ich vermag nicht zu begreifen, wie man für diesen Zweck die metallische Leitung dem Elektrolyten zuschreiben und nichtsdestoweniger die Kraft, welche die freie Elektricität an der Oberfläche auf das Innere des Querschnitts ausübt, auf die an die Ionen gebundenen Elektricitäten beschränken kann. Ich vermag mir aber auch kein Verhältniss zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung zu denken, bei welchem das *Faraday*'sche Gesetz aus unserer Elektricitätstheorie folgt. [22])

Der Schluss, zu dem *Clausius* aus seinen Prämissen gelangt,

*) *Pogg.* Ann. Bd. 103, S. 525.

steht meinen Erfahrungen nach mit der Wirklichkeit im Widerspruche. Es sollen nämlich die Bewegungen der Ionen nicht ein Resultat des elektrischen Stromes sein, sondern bereits bestehen und von der Elektricität an der Oberfläche blos in der Richtung geändert werden. Die Moleküle sollen bei ihren stets vorhandenen Bewegungen nicht nur sehr oft in solche Lagen zu einander kommen, wo sie ihre beiden Ionen gegenseitig austauschen, sondern auch nicht selten so an einander prallen, dass blos das Kation des einen mit dem Anion des anderen sich verbindet, während das Kation des letzteren und das Anion des ersteren frei werden. Es sind blos die letztgenannten Zersetzungen, welche die Theorie der Elektrolyse von *Clausius* brauchen kann. Bis jetzt ist kein Chemiker so kühn gewesen, sie anzunehmen; die Vorstellung von *Williamson* scheint mir im Wesentlichen auf diejenige hinauszukommen, welche *Gay-Lussac* in der früher erwähnten Abhandlung erörtert.

Für Chlorkalium habe ich die Untersuchung (zweite Mittheilung § 14) auf sehr verdünnte wässerige Lösungen (etwa 1 Theil Salz in 500 Theile Wasser) ausgedehnt und gefunden, [**585**] wie immer noch für die Analyse die Zersetzung das Salz allein trifft. Die Ueberführungen von Chlor und Kalium sind fast dieselben, wie bei der stärksten Concentration. Wir haben in diesem Falle auf 1 Molekül ClK etwa 4000 Moleküle HO. Wie oft muss das erstere, ehe es einmal einem gleichartigen Moleküle begegnet, mit Wassertheilchen zusammenstossen! Die eigenthümlichen Lagen, in denen zwei Ionen ausscheiden, und welche für die Elektrolyse allein in Betracht kommen, können unmöglich die am häufigsten eintretenden sein. Diese Molekularbewegungen müssen daher äusserst lebhaft sein, wenn sie den Bedürfnissen von nur mässigen Strömen genügen sollen. Die Wände der Gefässe, welche leitende Flüssigkeiten enthalten, erleiden aber keinen anderen Druck, wie denjenigen, welchen die Schwere erzeugt. In den Diffusionserscheinungen sehen wir, wie äusserst langsam die Salztheilchen ihren Platz verlassen und im Wasser sich bewegen. Ob man für die Stromintensität eine Grenze sich denken darf, will ich gar nicht erörtern.

Es scheint mir eine sehr merkwürdige Thatsache, dass Verbindungen, wie ClH, welche flüssig zu den bestleitenden Elektrolyten gehören, im gasförmigen Zustande den Strom vollständig für unsere sehr empfindlichen Galvanometer isoliren. Es lässt sich dieselbe nicht, wie *Clausius* glaubt, aus der geringen Dichtigkeit des letztgenannten Zustandes, wie er gewöhnlich vorliegt,

erklären. Denn bei den sehr verdünnten Lösungen der Salzsäure, welche ich benutzt, enthalten gleiche Volumina weniger Moleküle von ClH, als sich in dem Gase bei dem gewöhnlichen Drucke der Luft finden. Dennoch trifft die Spaltung im ersten Falle die Theilchen von ClH so gut wie allein. Ich beabsichtige diese Thatsache experimentell etwas näher zu untersuchen, wenn ich mir die nöthigen Apparate verschaffen kann.

In meinen elektrolytischen Mittheilungen habe ich mir die Freiheit genommen, die Theorien von Forschern zu erörtern und theilweise zu bekämpfen, deren hohe Verdienste um die Wissenschaft ich nicht weniger als die eifrigsten [**586**] Anhänger derselben, bewundere. Ich würde mir diese Opposition nicht erlaubt und meine individuelle Auffassung der ihrigen untergeordnet haben, wenn nicht nackte Thatsachen damit in Widerspruch geriethen, welche nach einem sehr einfachen Verfahren, in möglichst einfachen Apparaten, durch analytische Bestimmungen gewonnen wurden, die häufig auf ein blosses Abdampfen und Wägen hinauslaufen. Das Bedenken, dass dennoch diese Thatsachen unrichtig sein können, suche ich durch die Erwägung zurückzudrängen, dass der Fehler alsdann bald und leicht von dem unbefangen Prüfenden gefunden werden wird, und nur mir, nicht der Wissenschaft, Nachtheil bringen kann. Anders verhält es sich mit den Theorien ihrer Autoritäten. So segensreich sie wirken, wenn sie begründet, so verderblich hemmen sie den Fortschritt oft Jahrhunderte lang, wenn sie unrichtig waren.

Münster, den 16. Januar 1859.

Anmerkungen.

Die in dem vorliegenden Bändchen wieder abgedruckte Arbeit bildet die dritte und letzte Mittheilung *Hittorf*'s über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse und ist in *Poggendorff*'s Annalen, Bd. 106, S. 337—411 und 513—586 nebst Tafel 6, 1859 veröffentlicht worden. Sie enthält den wesentlichsten Theil dieser hochwichtigen Arbeiten, deren Bedeutung schon in den Anmerkungen zur ersten Hälfte gekennzeichnet worden ist. Beide Abdrücke sind von *W. Hittorff* durchgesehen worden.

1) *Zu S. 3.* Entgegen dem bei der ersten Hälfte gehandhabten Verfahren sind hier einige Seiten polemischer Auseinandersetzungen wieder abgedruckt, welche nicht fortgelassen werden konnten, da ihr Inhalt zum Verständniss der nachfolgenden Darlegungen wesentlich ist. Ohnedies ist es nicht ohne Interesse, einen Blick in die Schwierigkeiten zu werfen, welchen das Verständniss von *Hittorf*'s Arbeiten zur Zeit ihrer Veröffentlichung begegnete.

2) *Zu S. 8.* Diese Aufgabe ist erst in neuerer Zeit (*Pogg.* Ann. *138*, 280 u. ff.) von *F. Kohlrausch* gelöst worden.

3) *Zu S. 9.* Wir begegnen hier zum ersten Male einem Gedanken, der in den späteren Auseinandersetzungen des Verfassers mehrfach wiederkehrt, und der in der That für die Auffassung der elektrochemischen Erscheinungen von maassgebender Bedeutung ist. Es ist noch bis auf den heutigen Tag nothwendig, auf diesen Gegensatz zwischen dem, was wir die »Verwandtschaft« der Bestandtheile einer Verbindung zu einander nennen, und ihrer Fähigkeit, den elektrischen Strom elektrolytisch zu leiten, hinzuweisen, denn der Irrthum, welchen *Hittorf* vor 30 Jahren an seinen Zeitgenossen rügen musste, ist noch heute nicht ausgerottet, wie dies die Discussionen der letzten Jahre über die Constitution der Elektrolyte gezeigt haben.

4) *Zu S. 12.* Auch diese Ueberlegungen haben ihre actuelle

Wichtigkeit noch nicht verloren; sie gehören noch nicht der Geschichte an, sondern ihnen ist noch in unseren Tagen ihre reformatorische Bedeutung zum grossen Theil geblieben. Die Vorstellung, dass in den verdünnten Säurelösungen nur das Wasser, welches durch die Säure »leitend« gemacht werde, zersetzt wird, ist noch keineswegs vollkommen überwunden, denn selbst in den Abhandlungen namhafter Physiker findet sie sich noch gelegentlich festgehalten. Ebenso ist die in der zweiten Alternative dargelegte Forderung, dass die Salztheilchen die Fähigkeit haben müssten, ihre Ionen auch auf weitere Entfernungen »auszutauschen«, für die Erörterungen elektrolytischer Theorien noch heute von unverminderter Wichtigkeit.

5) *Zu S. 21.* Solche Membranen, welche gewisse Ionen nicht durchlassen, und daher wie metallische Scheidewände wirken, scheint es in der That zu geben (Vgl. Zeitschr. f. physikal. Chemie. *6*, 71. 1890.)

6) *Zu S. 27.* Auch der hier berührte Punkt ist für die Gegenwart von lebhaftestem Interesse, denn noch bis vor Kurzem wurde dieselbe alte Frage aufgeworfen, wie man z. B. in einer Lösung von Chlorkalium auch nur die vorübergehende Existenz von einzelnen Kaliumatomen oder Kaliumionen annehmen könne, da doch Kalium das Wasser zersetze. *Hittorf* hat bereits erkannt, dass die Gesetze von *Ohm* und *Faraday* unabweisbar zu dem Ergebniss führen, dass diese Existenz möglich sein müsse, ganz unabhängig von allen hypothetischen Vorstellungen, die wir uns über die molekulare Theorie der Elektrolyse machen mögen.

7) *Zu S. 27.* Es sei nochmals erinnert, dass *Hittorf* die *Gmelin*'schen Aequivalentformeln mit O = 8, C = 6, S = 16 u. s. w. benutzte.

8) *Zu S. 67.* Diese Deutung ist durch die späteren thermochemischen Versuche völlig bestätigt worden, und die Untersuchung der Ionenwanderung hat hier wie in den folgenden Fällen eines der ältesten und entscheidendsten Hülfsmittel zur Erkenntniss des Zustandes der Salze in wässeriger Lösung geliefert.

9) *Zu S. 79.* Die Wichtigkeit dieser Ergebnisse beginnt gleichfalls erst in jüngster Zeit zur Anerkennung zu gelangen, nachdem in der Zwischenzeit trotz der ganz eindeutigen Beschaffenheit der geschilderten Erscheinungen die grösste Verwirrung im Bezug auf die Auffassung der Doppelsalze und [illegible] complexer Säuren geherrscht hatte. So musste z. B.

noch 1877 (Journ. f. pr. Ch. *16*, 345) *Jörgensen* die Irrthümer und Missverständnisse zurechtstellen, welche in den Lehrbüchern über die Wechselwirkung zwischen Natriumplatinchlorid und Silbersalzen zu finden waren, und darlegen, dass primär hierbei gar kein Chlorsilber gebildet wird, sondern das Silbersalz der Platinchlorwasserstoffsäure, ein Ergebniss, welches nach dem Erfolg der *Hittorf*'schen Versuche gar nicht anders ausfallen konnte.

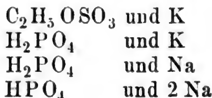
10) *Zu S. 95.* Die vorstehenden Darlegungen werden anschaulicher, wenn man sich der gegenwärtig gebräuchlichen Molekularformeln bedient. Das »neutrale« phosphorsaure Natron oder Binatriumphosphat hat die Formel $Na_2 HPO_4$ und die Ionen desselben sind 2 Na und der zweiwerthige Rest HPO_4; ebenso sind die Ionen des sauren Salzes NaH_2PO_4 einerseits Na, andererseits der einwerthige Rest H_2PO_4; die Wasserstoffatome der beiden Reste betheiligen sich nicht messbar an der Elektrolyse. Diese Auffassung ist durch die neueren Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der freien Phosphorsäure, als deren Ionen sich H und H_2PO_4 ergeben haben, völlig bestätigt worden.

11) *Zu S. 101.* Die hochwichtigen Andeutungen, welche sich hier auf den folgenden Seiten finden, haben gleichfalls lange Jahre brach gelegen, und sind erst in neuester Zeit zur Entwicklung gelangt. Die Analogie zwischen dem gelösten und dem gasförmigen Zustande ist von *van't Hoff* (Ztschr. f. phys. Ch. *1*. 481. 1887) durch Einführung des osmotischen Druckes zahlenmässig durchgeführt und zu einer grossen Anzahl wichtiger Schlüsse benutzt worden. Die sich hieraus ergebenden Methoden zur Bestimmung des Molekularzustandes gelöster Stoffe haben die Deutungen, welche *Hittorf* den von ihm beobachteten Erscheinungen gab, überall bestätigt.

12) *Zu S. 103.* Der Mangel genauer und förderlicher Methoden zur Bestimmung der Widerstände von Elektrolyten hat *Hittorf* seinerzeit verhindert, diese Absicht auszuführen. Erst die Einführung des auf der Anwendung von Wechselströmen beruhenden Verfahrens durch *F. Kohlrausch* machte eingehende Untersuchungen in dieser Richtung möglich, welche denn auch vielfach die von *Hittorf* erwarteten Aufschlüsse gegeben haben.

13) *Zu S. 111.* Diese und die folgenden Darlegungen werden alle viel durchsichtiger in der gegenwärtigen Formulirung, welche die Molekulargrösse zum Ausdruck bringt. Nach derselben haben wir ein- und mehrwerthige Ionen zu unter-

scheiden, je nachdem sie mit einem oder mehreren Aequivalenten einwerthiger Ionen sich verbinden, oder ein, resp. mehrere Aequivalente der elektrischen Ladung mit sich führen. Die Tabelle auf S. 110 nimmt demgemäss folgende Gestalt an



$C_2H_5OSO_3$	und K
H_2PO_4	und K
H_2PO_4	und Na
HPO_4	und 2 Na

14) *Zu S. 117.* Gegenwärtig sind die hier von *Hittorf* vertheidigten Anschauungen zum grossen Theile Gemeingut der Chemiker geworden. Indessen sind es keineswegs die elektrochemischen Thatsachen, so schlagend sie sind, gewesen, welche diese Anwendung von den älteren, fehlerhaften Anschauungen bewirkt haben, sondern die Thatsachen der organischen Chemie, wie sie z. B. von *Liebig* in seiner berühmten Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren dargelegt wurden, und welche zur Ausbildung des Molekularbegriffes geführt haben, sind es, welche diesen Umschwung bewirkten. Nunmehr, da zwei unabhängige Wege zu demselben Punkte geführt haben, darf man die entsprechenden Anschauungen aus doppeltem Grunde als sachgemäss mit Vertrauen handhaben.

15) *Zu S. 118.* Von dieser Auffassung ist *Hittorf* gegenwärtig zurückgekommen, indem er den Ergebnissen der Molekulartheorie den Vorzug einräumt.

16) *Zu S. 119.* Den letzten Schritt, zu welchem die eben angeführten Bemerkungen *Gay-Lussac*'s ebenso wie die von *Hittorf* studirten Thatsachen der Elektrolyse und das von *Kohlrausch* mit Hülfe derselben entdeckte Gesetz von der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hindrängen, nämlich die Annahme, dass die Ionen der Elektrolyte deshalb zu steter und momentaner Wirkung bereit sind, weil sie zum grösseren oder geringeren Theil überhaupt nicht mit einander verbunden sind, hat *Hittorf* nicht gethan, und es ist kaum einem Zweifel unterworfen, dass der Widerstand, welchem seine Arbeiten bei ihrem Erscheinen begegnet sind, noch unvergleichlich viel lebhafter gewesen sind, wenn er die Folgerung ausgesprochen hätte. Nichtsdestoweniger ist dieselbe unabweisbar, und nachdem sie von *S. Arrhenius* (Ztschr. f. phys. Ch. *1*, 631. 1887) ausgesprochen worden war, und zunächst gleichfalls eine Fülle von Widerspruch aus den überkommenen unfruchtbaren Affini-

tätsanschauungen heraus erregt hatte, bricht sich gegenwärtig die Ueberzeugung überall Bahn, dass eine derartige Auffassung nicht nur nothwendig, sondern auch in höchstem Maasse nützlich und förderlich ist.

17) *Zu S. 119.* Dieser Satz, dessen Ausspruch und Nachweis eines der grossen Verdienste der vorliegenden Arbeiten ist, darf als das *Hittorf*'sche Gesetz neben dem *Faraday*'schen als ein Grundgesetz der Elektrochemie bezeichnet werden. Es hat erst in neuerer Zeit durch den Nachweis, dass die durch die elektrische Leitfähigkeit gemessene Fähigkeit der Elektrolyte, ihre Ionen zur Bewegung der Elektricität zu verwenden, und die Geschwindigkeit der durch dieselben Elektrolyte bedingten chemischen Reaktionen einander proportional sind, seine ganze Bedeutung erkennen lassen. Wie sehr dasselbe noch jetzt mit den älteren Anschauungen im Widerspruch steht, geht aus den Darlegungen der folgenden Seiten, insbesondere S. 123 und 124, deutlich hervor. Die S. 123 unten erwähnten Schwierigkeiten lassen sich auf Grund der in consequenter Entwicklung des *Hittorf*'schen Gedankenganges ausgebildeten Theorie der elektrolytischen Dissociation von *Arrhenius* gegenwärtig völlig erklären, doch würde die Darlegung dieser etwas verwickelten Verhältnisse hier zu weit führen.

18) *Zu S. 124.* Vgl. die vorige Anmerkung.

19) *Zu S. 129.* Diese Voraussagung ist in der Folge durch die Versuche von *Berthelot* und *Mulder* und *van der Meulen* als richtig erwiesen worden.

20) *Zu S. 130.* Auch diese Bemerkung hat in neuerer Zeit ihre volle Bestätigung gefunden. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist, seitdem sie leicht und genau ausführbar geworden ist (vgl. Anm. 12), eines der ausgiebigsten Hülfsmittel zur Erkenntniss des Molekularzustandes der Elektrolyte geworden.

21) *Zu S. 132.* Diese Darlegung erfordert eine Ergänzung insofern, als nicht alle Wärme stets in elektrische Energie verwandelt wird. Die entsprechenden Formeln sind von *W. Gibbs*, *Helmholtz* u. A. entwickelt worden.

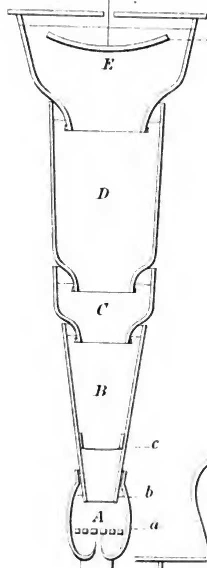
22) *Zu S. 134.* Die Schwierigkeit, welche *Hittorf* hier hervorhebt, besteht nur so lange, als man sich vor der Annahme freier Ionen in den Elektrolyten scheut. Macht man die Annahme, so ist die Ansammlung freier Elektricität auf der

Oberfläche der vom Strome durchflossenen Leiter durch eine Ansammlung der entsprechenden Anzahl positiver resp. negativer Ionen ohne Schwierigkeit zu erklären. Die nachfolgenden Darlegungen (S. 135) berühren eine weitere Schwierigkeit der ursprünglichen Theorie von *Clausius*, welche gleichfalls durch die Annahme freier Ionen völlig gehoben wird.

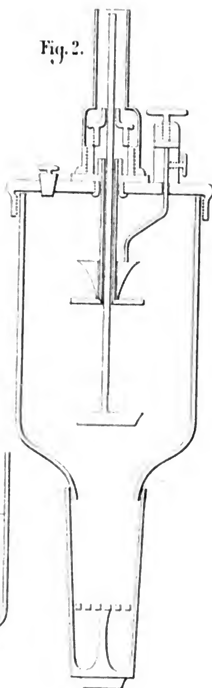
Leipzig, April 1891.

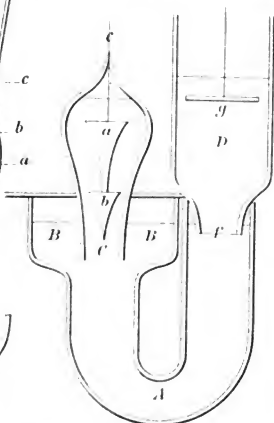
W. Ostwald.

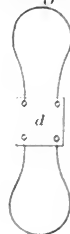
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

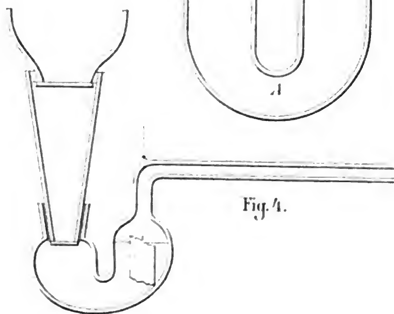












Wilh. Engelmann

Nr. 12. **I. Kant**, Theorie d. Himmels. (1755.) Herausg. v. H. Ebert. (101 S.) ℳ 1.50.

» 13. **Coulomb**, 4 Abhandlgen über d. Elektricität u. d. Magnetismus. (1785–1786.) Übers. u. herausg. v. W. König. Mit 14 Textf. (88 S.) ℳ 1.80.

» 14. **C. F. Gauss**, D. 4 Beweise d. Zerlegung ganzer algebr. Functionen etc. (1799—1849.) Herausg. v. E. Netto. (81 S.) ℳ 1.50.

» 15. **Théod. de Saussure**, Chem. Untersuch. üb. d. Vegetation. (1804.) 1. Hälfte. Mit 1 Taf. Übers. v. A. Wieler. (96 S.) ℳ 1.80.

» 16. —— —— 2. Hälfte. Übers. v. A. Wieler. (113 S.) ℳ 1.80.

» 17. **A. Bravais**, Abhandlgen üb. symmetr. Polyeder. (1849.) Übers. u. in Gemeinschaft mit P. Groth herausg. von C. u. E. Blasius. Mit 1 Taf. (50 S.) ℳ 1.—

» 18. Die Absonderung d. Speichels. Abhandlungen v. **C. Ludwig, E. Becher** u. **C. Rahn.** Herausg. v. M. v. Frey. Mit 6 Textfig. (43 S.) ℳ —.75.

» 19. Üb. d. Anziehung homogener Ellipsoide. Abhandlungen von **Laplace** (1782), **Ivory** (1809), **Gauss** (1813), **Chasles** (1838) und **Dirichlet** (1839). Herausg. von A. Wangerin. (118 S.) ℳ 2.—.

» 20. **Chr. Huyghens**, Abhandlung üb. d. Licht. Herausg. von E. Lommel. Mit 57 Textfig. (115 S.) ℳ 2.40.

» 21. **W. Hittorf**, Abhandlgen über d. Wanderungen der Jonen während d Elektrolyse. (1853—1859.) I. Theil. Mit 1 Taf. Herausg. W. Ostwald. (87 S.) ℳ 1.60.

» 22. **Woehler** u. **Liebig**, Unters. über d. Radikal d. Benzoesäur Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) ℳ 1.—

» 23. **W. Hittorf**, Abhandlgen üb. d. Wanderungen der J der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Theil. Mit 1 T W. Ostwald. (142 S.) ℳ 1.50.

» 24. **Galileo Galilei**, Unterredungen u. mathemati über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) im Text. Aus d. Italien. u. Latein. über Oettingen. (141 S.) ℳ 2.—.

In Vorbereitung befinden s

Bunsen, R., Über das Kakodyl. Herausg

Cannizzaro, Philosophische Chemi (Tübingen).

Galileo Galilei, Unterredungen zwei neue Wissenszw übers. u. herausg. v

Kepler, Ausgewählte Arb

Lambert, J. H., Photo

Lavoisier u. **Lapla**

Liebig, Über die Kopp

Mitscherlic ... ede- m

Neumar ... n Ströme.

Pa